



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta textilní



VYUŽITÍ FOTOINICIACE PRO TVORBU LOKALIZOVANÝCH FUNKČNÍCH VRSTEV

Diplomová práce

Studijní program: N3957 – Průmyslové inženýrství
Studijní obor: 3901T073 – Produktové inženýrství
Autor práce: **Dagmar Boháčová**
Vedoucí práce: doc. Ing. Michal Vik, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Textile Engineering



UTILIZATION OF PHOTOINITIATION FOR CREATING LOCALIZED FUNCTIONAL LAYERS

Diploma thesis

Study programme: N3957 – Industrial Engineering
Study branch: 3901T073 – Product Engineering
Author: **Dagmar Boháčová**
Supervisor: doc. Ing. Michal Vik, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Dagmar Boháčová**
Osobní číslo: **T12000445**
Studijní program: **N3957 Průmyslové inženýrství**
Studijní obor: **Produktové inženýrství**
Název tématu: **Využití fotoiniciace pro tvorbu lokalizovaných funkčních vrstev**
Zadávající katedra: **Katedra hodnocení textilií**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte přehled dosavadních poznatků v oblasti UV vytvrzování fotopolymerních vrstev.
2. Proveďte studii vlivu složení fotopolymerní kompozice na kolorimetrické parametry výsledné fotopolymerní vrstvy.
3. Proveďte analýzu vlivu spektrálního složení použitého světelného zdroje použitého pro fotoiniciaci.
4. Na základě výše uvedených studií navrhnete postup dalšího vývoje v oblasti fotopolymerních vrstev.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy: **30 - 40 stran**

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. **PURCELL, Bea. UV Curing Technology: Traditional UV Curing and UV LED Curing. Lexington, KY, USA: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2012. ISBN 9781477606193**
2. **Sekkat, Z., Knoll, W.: Photoreactive organic thin films, Academic Press, Elsevier London 2002**
3. **Časopisy : Tex. Chem. Col., Coloration Technology, atd.**

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Michal Vik, Ph.D.

Katedra materiálového inženýrství

Konzultant diplomové práce:

Ing. Martina Viková, Ph.D.

Katedra materiálového inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **24. října 2014**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2015**



Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka



doc. Ing. Vladimír Bajžík, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 30. března 2015

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Na tomto místě bych především ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Michalu Vikovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, všestrannou pomoc a věnovaný čas při realizaci této diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala také konzultantovi diplomové práce Ing. Martině Vikové, Ph.D. za odborné rady a cenné připomínky.

Poděkování patří také nejbližší rodině, za materiální a morální podporu během celé doby studia.

Anotace

Tato diplomová práce se v teoretické části zabývá vytvrzováním pomocí UV záření generovaného LED světelnými zdroji, radikálovým polymerizačním procesem a analyzuje jednotlivé složky potřebné k fotoiniciaci, které jsou důležitou součástí vytvrzovacích receptur. Velká část je také věnována některým dostupným fotoiniciátorům pro vytvrzování v UV a viditelné oblasti spektra. Experimentální část je pak zaměřena na ověřování funkčnosti jednotlivých receptur a jejich následné vystavení různým zdrojům záření. Dále byly vypočteny a graficky zpracovány rozdíly barevnosti v závislosti na čase osvětlení a poté byly porovnány dva typy skenovacích zařízení.

Klíčová slova: UV vytvrzování, fotopolymerace, fotoiniciátory

Annotation

This diploma thesis in its theoretical part deals with UV LED curing, radical polymerization processes and analyzes each substance necessary for successful photoinitiation, which is an important part of the curing formulas. There is an emphasis on part of this thesis which is dedicated to some of the available photoinitiators on market used in UV and visible light spectra. Experimental part of this thesis is focused on verification of functionality of each formulas and their subsequent exposure to the various sources of radiation. There were color differences calculated and graphically processed in regard of time of radiation exposure. Later, there were compared two types of scanning devices.

Keywords: UV curing, photopolymerization, photoinitiators

Seznam zkratek

UV:	Ultrafialové záření
LED:	Light Emitting Diode - světlo vyzařující dioda
IR:	Infračervené záření
ISBVE:	Isobuthyl vinyl ether
2EEA:	2- (2- ethoxyethoxy) ethylakrylát
CHO:	Cyklohexan oxid
TiDch:	Titanocen dichlorid
CQ:	Kafrchinon
CO:	Oxid uhelnatý
ΔE	delta E vyjadřuje rozdíl barevnosti
λ :	lambda- označení vlnové délky v nanometrech
nm:	nanometr
m:	metr – délková jednotka
°C:	stupeň celsia – jednotka tepla
min:	minuta – jednotka času
VOC:	vysoce organické těkavé látky

Obsah

Úvod	9
1. Teoretická část.....	11
1.1 UV energie - elektromagnetické spektrum	11
1.2 Charakteristika UV vytvrzování	13
1.3 Složení receptury pro UV vytvrzování	14
1.4 Mechanismus fotoiniciované polymerace	18
1.4.1 Radikálová polymerace	18
1.4.2 Kationová polymerace	20
1.5 Další komerčně dostupné druhy fotoiniciátorů	21
2. Experimentální část	24
2.1 Experimentální materiály	24
2.1.1 Chemické látky použité ve složení receptur.....	24
2.1.2 Měření absorbančních spekter.....	28
2.1.3 Světelné zdroje použité při osvitu	29
2.2 Ověřování funkčnosti jednotlivých receptur	31
2.2.1 Složení receptur.....	31
2.2.2 Metodický postup.....	32
2.2.3 Výsledky a diskuse.....	42
2.3 Porovnání světelných zdrojů	43
2.3.1 Metodický postup.....	43
2.3.2 Výsledky a diskuse.....	48
2.4. Ověření reprodukovatelnosti	49
2.4.1 Vyhodnocení a diskuse	50
2.5 Měření barevnosti	51
2.5.1 Metodika měření	51
2.5.2 Výsledky a diskuse.....	52
Závěr	57
Seznam použité literatury:	59
Seznam obrázků, tabulek a grafů	63
Přílohy	65

Úvod

V minulosti bylo UV vytvrzování používáno pro materiály, které jsou citlivé na teplo jako např. dřevo, papír nebo plasty. UV vytvrzování tak bylo vyvinuto jako vhodná alternativa k tepelnému vytvrzování. Tento alternativní mechanismus vytvrzovací technologie využívá energii záření v krátkých vlnových délkách elektromagnetického spektra.

Průmysl UV vytvrzování je tady už několik desítek let, během nichž se pomocí UV záření vytvářejí nové polymerní materiály. Již v roce 1940 se poprvé začaly prozkoumávat světlocitlivé chemické látky - fotoiniciátory, které byly určeny pro komerční použití. Tehdy se také poprvé objevily patenty pro inkousty vytvrditelné UV zářením. Funkčnost této technologie byla prokázána do roku 1960 a následně se objevily i výrobní linky pro vytváření inkoustů a UV vrstev. V té době bylo také k dispozici hned několik fotoiniciátorů na bázi benzofenonu, dikarboxylu, antrachinonu apod., které byly určeny nejen pro UV aplikace, ale i pro jiná průmyslová odvětví. V roce 1970 se začala společnost BASF vyrábět komerční fotoiniciátory na bázi benzil ketalů, společnost Merck, Ciba na bázi hydroxyacetofenonů, které byly uvedeny na trh a daly tak možnost mnohem širšího výběru těchto fotoiniciátorů. Vývoj pokračoval dále a v roce 1980 společnost Ciba vyvinula vysokorychlostní alkylaminoacetofenony (známé pod názvem Irgacure 907), kdežto společnost BASF přišla s fosfinoxidy jako fotoiniciátory.

Metoda UV vytvrzování spočívá v tom, že se během okamžiku mění kapalina na pevnou hmotu a to jednoduše tím, že se vystaví intenzivnímu UV záření. Složení speciálních receptur (kapaliny) obsahuje monomerní a oligomerní složky, ale také reaktivní fotoiniciátor, který jak už název napovídá je spouštěčem požadované reakce. Fotoiniciátor se aktivuje pouze tehdy, pokud je vystaven určité oblasti UV záření. Výsledná reakce probíhá rychlostí světla do okamžitého vytvrzení. Použitím fotoiniciátoru se pomocí UV zdroje energie generují volné radikály, které jsou vlastně podstatou tohoto způsobu vytvrzování. Volba fotoiniciátoru přímo ovlivňuje vytvrzování. Vhodný fotoiniciátor musí být vybírán s ohledem na vlnovou délku osvitového zdroje, rozpustnosti v monomerní složce dané receptury, toxicitu a také nepůsobovat předčasnou degradaci materiálu.

Tato práce se věnuje tématu UV vytvrzování ve viditelné oblasti spektra, které je v dnešní době velmi aktuální. Díky probíhající radikálové fotopolymerizaci má velký potenciál a mnohostranné použití. Stále se vyvíjejí jak materiály k odpovídajícím účelům použití s ohledem na životní prostředí, tak jsou vyvíjeny nové metody a postupy dalších možných způsobů aplikací.

V dnešní době je k dispozici také široká škála oligomerů, monomerů a fotoiniciátorů pro různé aplikace, v závislosti na tom, kde jsou použity. Oligomerní a monomerní složky jsou vybírány podle výsledných požadovaných vlastností. V tomto případě, kdy se snažíme potiskovat textilní materiál je snaha zachovat např. ohebnost nebo prodyšnost materiálu.

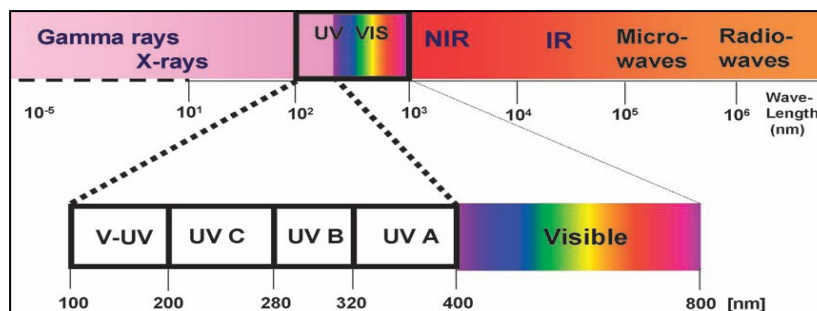
Tato technologie je šetrná k životnímu prostředí a používá se v nátěrovém a lakovém průmyslu, grafice, vysokorychlostním tisku, stomatologii, kosmetice a v dalších průmyslových odvětvích. Vzhledem k tomu, že je v dnes kladen velký důraz právě na životní prostředí, je snaha výrobců materiálů používaných k UV vytvrzování přicházet s takovými materiály, které nebudou mít na okolní prostředí žádný dopad. Mimo to je v UV průmyslu snahou používat speciální monomery a oligomery, které jsou schopny tvořit velmi tenké, prodyšné funkční filmy na textilním materiálu.

Vývoj monomerů, oligomerů a fotoiniciátorů umožňuje zdokonalit technologii a zefektivnit receptury, které mohou složit pro širokou škálu aplikací.

1. Teoretická část

1.1 UV energie - elektromagnetické spektrum

UV energie je částí elektromagnetického spektra, které je nekonečným elektromagnetickým vlněním. Elektromagnetické vlnění jsou vibrace elektrických a magnetických částic zvaných fotony. Fotony nemají hmotu ani necestují rychlostí světla. Elektromagnetické vlny cestují vzduchem, vesmírem, vakuem a dalšími veličinami. Jsou to vlny, které jsou charakteristické svojí frekvencí (počet vln za sekundu) a vlnovou délkou (vzdálenost od hřebenu k hřebenu vlny). Vlnová délka je měřena v nanometrech. Elektromagnetické spektrum je nekonečné elektromagnetické vlnění, které s výjimkou viditelného světla nemůže být viděno pouhým okem. Skládá se z rádiových vln, mikrovln, IČ záření, viditelného světla, UV světla, rentgenového a gama záření. V blízkém viditelném rozpětí spektra nalézáme rozpětí vlnových délek pojmenované jako UV. Toto rozpětí se nachází v přibližně od 10nm-400nm. Fotoiniciátory v inkoustu typicky reagují na specifické vlnové délky mezi 200-400nm. [1]



Obrázek 1: Elektromagnetické spektrum [6]

UV záření, jenž je součástí elektromagnetického spektra, se dělí dle spektrálních typů záření na UVA, UVB, UVC. Záření typu UVA s vlnovou délkou 315 nm až 400 nm lze uměle generovat určitými světelnými zdroji, které je možné využít pro vytvrzování UV zářením.

Obsah energie fotonu vychází z *Planckovy konstanty*:

$$E = h\nu = hc / \lambda,$$

Kde „ h “ je hodnota Planckovy konstanty, „ ν “ je frekvence a „ λ “ je vlnová délka. Tato rovnice nám říká, že čím kratší je vlnová délka, tím vyšší je energie fotonu. UV světlo v rozmezí vlnových délek 300 až 400 nm by mělo mít možnost přilnutí C - C vazeb. Vysoce energetické fotony elektronových rentgenových paprsků jsou dostatečně přilnuté C - C a C - H vazbami, proto nepotřebují zvláštní fotoiniciátor pro vytvoření požadovaných radikálů jako iniciátorů pro polymeraci. V případě UV záření, se však fotoiniciátory běžně používají, protože přímé štěpící procesy nejsou dostatečně účinné. Fotoiniciátory jsou excitované a po kaskádě reakcí vytvoří požadované reaktivní látky. [2]

Absorpce světla závisí na stavu elektronů. Všechny elektrony v určitých frekvencích vibrují. Během těchto vibrací se elektrony z atomu ovlivňují se sousedními atomy takovým způsobem, že převádějí tuto vibrační energii na energii tepelnou. To co odlišuje absorpci od odrazu a přenosu světla je světelná energie, která není viděna. A protože různé atomy a molekuly mají různé vlastní frekvence vibrací, budou selektivně absorbovat různé frekvence viditelného světla. [3]

Celá řada spektrálních metod, mezi které patří také spektrometrie či fotometrie je založena na Lambertově-Beerově zákoně. Ten popisuje jak jsou světlo nebo energie absorbovány látkou.

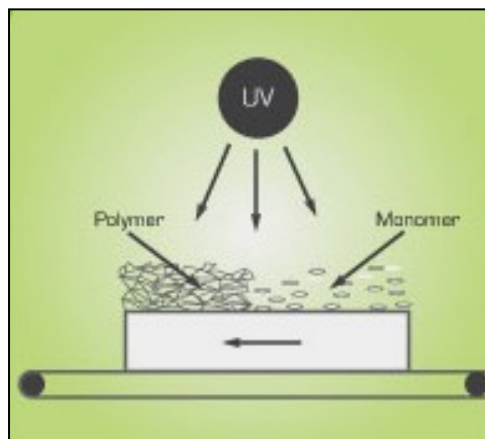
Podle Purcell [1] se *Lambert-Beerův zákon* dá vyjádřit jako:

$$I_{a\lambda} = \frac{I_{o\lambda} (1 - 10^{-A_{\lambda}})}{d}$$

kde „ I_a “ je absorbovaná energie, „ I_o “ je dopadající energie o vlnové délce λ , „ A_{λ} “ je absorpce při vlnové délce λ , „ d “ je hloubka od povrchu filmu nebo jeho tloušťka.

1.2 Charakteristika UV vytvrzování

Vytvrzování je fotochemický proces, ve kterém se vysoká intenzita UV světla používá k okamžitému vytvrzení nátěrů a lepidel. Tekuté monomery a oligomery jsou smíchány s vhodným fotoiniciátorem a pak jsou vystaveny UV energii, jenž započne vytvrzování nebo síťovací proces. UV vytvrzování již vytlačuje tradiční metody a je přátelštější k životnímu prostředí. [4].



Obrázek 2: Působení UV zdroje na substrát [3]

Síťovací proces neboli polymerace je chemická reakce, kdy dochází spojením přilehlých polymerních řetězců k vytvoření kovalentních vazeb v molekule polymeru. Polymery jsou materiály s vysokou molekulární hmotností s opakující se strukturální jednotkou mer. Slovo polymer pochází z řeckých slov *poly* znamenající mnoho a *meros* znamenající část.

Tradiční UV vytvrzovací jednotky využívají převážně rtuťové žárovky, kdežto u UV LED vytvrzování se jako zdroj světla používají LED diody. Funkcí vytvrzovací jednotky je doručení správného množství UV energie, kterou absorbují fotoiniciátory a nastartují polymerizaci nebo síťovací reakci. Tradiční vytvrzovací jednotky potřebují reflektory nad výbojkou, aby odrazily a nasměrovaly UV energii - kolem 80% této energie je odraženo. Nejefektivnější tvar reflektoru je potom tvar eliptický.

Teplo musí být také odváděno buď větrákem, nebo určitým typem vodního chlazení. Vytvrzovací systémy jsou také dostupné se speciálním materiálem kterým je reflektor obložen, což vstřebává teplo nebo IR a odráží UV. [1]

Výhody UV vytvrzování

- Využívá světlo místo tepla
- Reakce vytvrzování probíhá během několika sekund
- Úspora energie
- Šetrné k životnímu prostředí,
- Redukce VOC
- Vhodné pro automatizaci procesů,
- Zpracování je možné i při nízkých teplotách,
- Vhodné pro jakýkoliv způsob použití, protože je k dispozici spousta různých materiálů, na které lze tuto metodu použít. [5]

Nevýhody UV vytvrzování

- Problémy s vytvrzováním silnějších vrstev (o tloušťce $> 5 \mu\text{m}$) obsahující pigmenty
- Citlivost na vlhkost (kationový vytvrzovací systém)
- Inhibice kyslíku na povrchu substrátu (hlavně při radikálové polymerizaci) [5]

1.3 Složení receptury pro UV vytvrzování

Typická receptura pro UV vytvrzování se skládá ze tří základních složek: fotoiniciátoru, monomeru a oligomeru, kdy poslední dvě obsahující reaktivní funkce. Dále jsou také přidány přísady a barviva, aby odpovídaly požadavkům potiskovatelnosti a poskytovaly produkty s požadovanými konečnými fyzikálními vlastnostmi.[6]

Základní složení receptury obsahuje pryskyřici nebo kombinace pryskyřic, monomerů, pigmentů, fotoiniciátorů, stabilizátorů a jiných materiálů, jako jsou např. průtoková činidla nebo modifikátory viskozity. Každá z uvedených složek této kompozice má svou roli a při reakci vytváří synergický efekt. [1]

Obvyklé složení kompozice pro UV vytvrzování

Pryskyřice= 15-30%

Monomery= 30-50%

Pigmenty= 5-10%

Iniciátory = 1-5%

Stabilizátory = 0,5-2%

Tokoví činitelé = 0,5-1%

Modifikátory viskozity = 0,5-3% [1]

OLIGOMERY- PRYSKYŘICE

Oligomery jsou zářením vytvrditelná pojiva. Tyto pryskyřice jsou páteří inkoustového systému. Jsou vybírány na základě konečného použití inkoustu. Konečné vlastnosti inkoustových filmů jsou: přilnavost na konkrétní materiály, flexibilita, rychlost vytvrzení, lesk, odolnost vůči venkovnímu prostředí a další specifikace, které jsou nezbytné pro použití tištěných materiálů. Pryskyřice jsou obvykle dodávány buď ve formě pevných granulí, nebo jako těžké kapaliny [1].

Obvykle používané pryskyřice k UV vytvrzování zahrnují následující třídy:

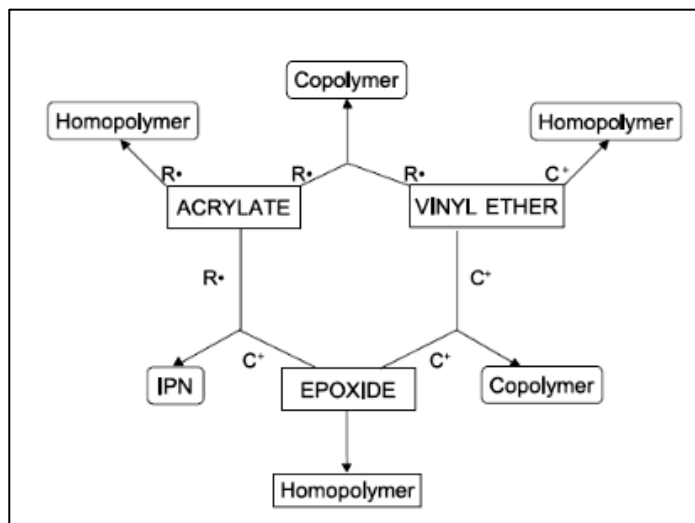
- 1) nenasycený polyester / akrylátové polyestery
- 2) akrylátové epoxidové pryskyřice
- 3) akrylové uretany (alifatické a aromatické)
- 4) akrylátové silikonové pryskyřice
- 5) akrylátový polyether
- 6) akrylátové melaminy
- 7) akrylátové oleje
- 8) N-vinyl uretany
- 9) thiolenové systémy [7]:

MONOMERY

Monomery jsou tekutou částí inkoustového systému. Musí být vybrány tak, aby rozpustily pryskyřice a pigmenty do tisknutelné viskozity. Monomery musí doplňovat pryskyřičný výběr tím, že poskytují potřebné vlastnosti k inkoustu jako například: přijatelnou cenu vytvrzování, pružnost a tvrdost. Monomery se také označují jako reaktivní ředidla.

Stanovení reaktivity monomeru není vždy jednoznačné. V tomto ohledu je spoléháno především na zkušenosti a zveřejněné údaje o jednotlivých monomerech. Obecně platí, že rozsah konjugace v molekulové struktuře lze považovat za známku jeho sklonu k vytváření počátečního volného radikálu, který je potřebný pro šíření volno-radikálové

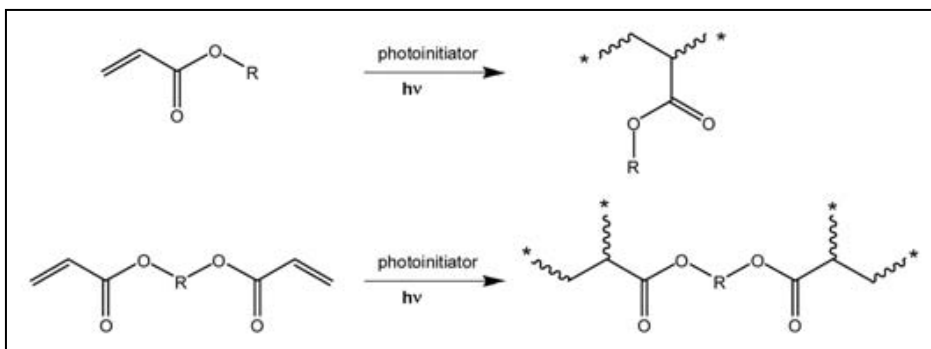
polymerace. Schéma na obr. č. 3 představuje širokou škálu polymerních sítí, které mají různé architektury získané fotoiniciačním radikálem (R) nebo kationovými systémy (C). [1]



Obrázek 3: Syntéza různých typů polymerních sítí fotopolymerací multifunkčních monomerů [7]

Ketonen [7] uvádí, že pro udržení dobré reaktivity ve směsi by mělo být použito jen tak málo monomerní složky, jak jen je to možné. Je to i z toxikologického důvodu, aby se zabránilo podráždění kůže, které je způsobeno větším množstvím monomeru. S vyšší funkcí monomeru se bude zvyšovat vytvrzení formulace.

Monomery a oligomery hrají hlavní roli při určování fyzikálních vlastností výsledného filmu bez ohledu na jejich chemické struktury, které vždy vyžadují alespoň jednu polymerovatelnou skupinu. V případě vytvrzování pomocí mechanismu volnoradikálové polymerace, který může být iniciován paprsky elektronů nebo přes radikály vytvářené fotoiniciátory jsou polymerovatelné skupiny obecně dvojné uhlíkové vazby. Monomery a oligomery s akrylátovými funkcemi se staly standardem především z důvodu jejich vysoké reaktivity. Kationově vytvrditelné látky často obsahují epoxidové skupiny a méně často vinyletherové a oxetanové skupiny [8].



Obrázek 4: Funkčnost a zesíťování radikálně vytvrditelných monomerů a oligomerů. Monofunkční sloučeniny tvoří lineární řetězce [8]

PIGMENTY

Pigmenty jsou běžně v práškové formě, jako je uhlíková čern pro černý inkoust nebo oxid titaničitý pro bílý inkoust. Pigmenty jsou také vybírány podle velikosti jejich částic, snadné rozpustnosti v receptuře, odolnosti vůči počasí, tepelné stability a dalších specifikací inkoustového filmu v závislosti na konečném použití [1].

FOTOINICIÁTORY

Jak už název napovídá, tyto materiály iniciují síťovací reakce nebo vytvrzují tak, že pohlcují UV záření vydávané vytvrzovací jednotkou a iniciují řetězovou reakci - proces vytvrzování.

Volba fotopolymeračního iniciátoru, závisí hlavně na dvou faktorech: na rozpustnosti a teplotě jeho rozkladu. Pokud polymerace probíhá v organickém rozpouštědle, pak by měl být v něm rozpustný i fotoiniciátor a teplota rozkladu fotoiniciátoru musí být při teplotě varu nebo pod bodem varu rozpouštědla. [1]

STABILIZÁTORY

Stabilizátory jsou přidávány k zamezení předčasného síťování a poskytují uspokojivou stabilitu inkoustového systému [1]

TOKOVÉ / PRŮTOKOVÉ ČINIDLA

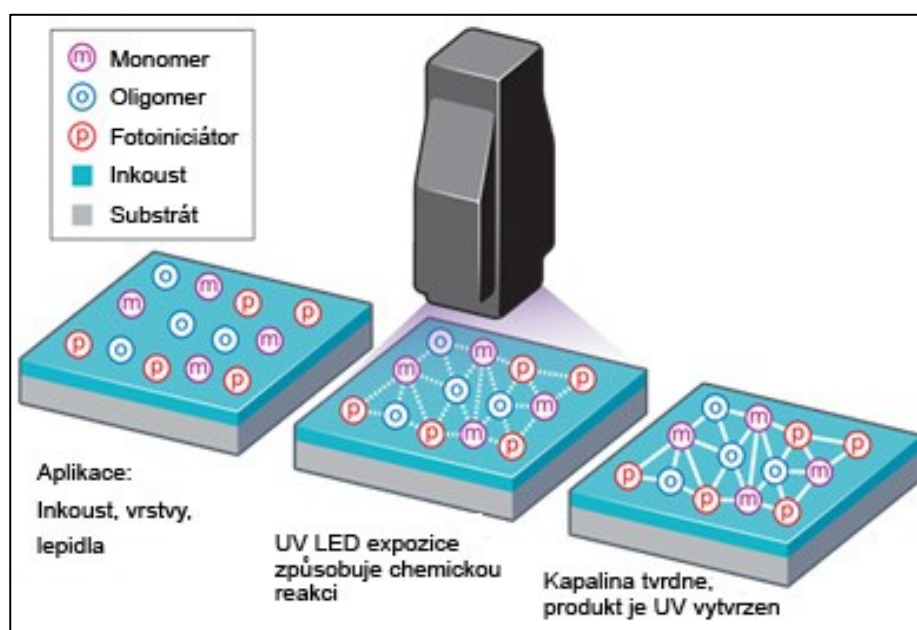
Tisknutí tekutiny na pevné povrchy představuje specifickou výzvu. Jedna z nich je, aby tisk vypadal co nejhladší. To je tam, kde přicházejí tokoví činitelé. Od tokových činitelů přidaných do inkoustových systémů se očekává, že odstraní z povrchu inkoustu defekty jako například vzhled pomerančové kůry (kůže) a mikrotřlin. [1]

MODIFIKÁTORY HUSTOTY

V závislosti na použité tiskařské technologii je potřeba, aby inkoustové složení bylo husté nebo řídké. Modifikátory hustoty jsou prášky, které jsou přidávány do inkoustu, aby změnilly jeho hustotu (viskozitu). [1]

1.4 Mechanismus fotoiniciované polymerace

Pro vytvrzení nátěru nebo inkoustu pomocí UV záření se užívá zpravidla dvou typů polymeračních reakcí a to radikálové a kationtové polymerace. Jelikož trhu s těmito produkty dominují produkty založené na radikálové polymeraci monomerů vyvolané volnými radikály, je tento typ průmyslově nejvyužívanějším způsobem polyreakce. [9]



Obrázek 5: UV LED fotopolymerační proces [10]

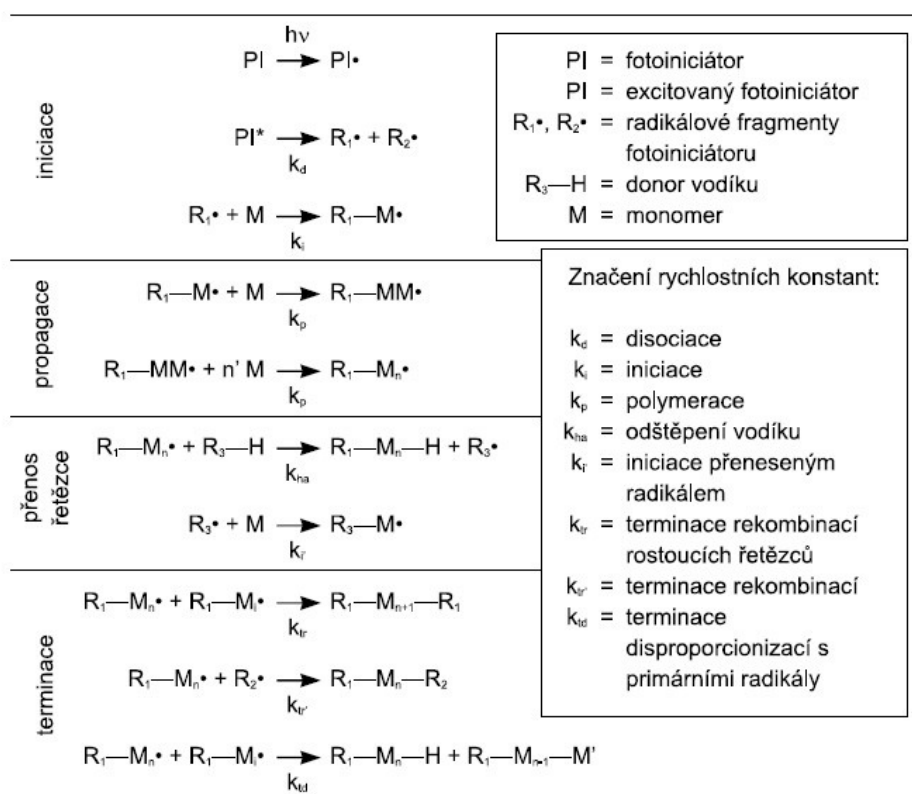
1.4.1 Radikálová polymerace

Radikálová polymerace je řetězová reakce monomerů s dvojnou vazbou funkčních skupin s volnými radikály, které po reakci zůstávají zachovány na konci rostoucího řetězce a pokračují v další polymeraci. Tato řetězová reakce je zahájena ozářením vrstvy inkoustu na substrátu a absorpcí UV záření fotoiniciátorem, kdy vlivem jeho rozpadu dochází ke vzniku primárních volných radikálů, které jsou elektricky neutrální.

Podle Prokopové [11] není každý typ primárního volného radikálu vhodný pro iniciaci polymerace. Tvrdí, že vysoce reaktivní, rezonančně nestabilizované radikály, jejich doba existence je jen zlomkem vteřiny, reagují nejen s dvojnou vazbou monomeru, ale vyvolávají i řadu vedlejších reakcí – polymerace neproběhne vůbec nebo vznikne jen produkt s nízkým polymeračním stupněm. Na druhé straně vysoce stabilizované, málo reaktivní radikály s monomerem nereagují – reagují jen s jinými radikály a působí jako inhibitory polymerace.

Reakcí primárních volných radikálů s monomerem nastává samostatná iniciace polymerace, přičemž rychlost procesu je určena koncentrací a reaktivitou těchto radikálů. Při vytvrzování a expozici UV záření v patřičné vlnové délce probíhají dále procesy propagace (*opakovaná reakce volného radikálu na konci polymerního řetězce s nezreagovanými funkčními skupinami*), přenos řetězce, terminace i konkurenční reakce souběžně na mnoha místech v celém vytvrzovaném materiálu. Růst polymerního řetězce je ukončen přenosem řetězce, konkurenčních reakcí nebo procesem terminace. [9]

Průběh polymerní reakce je znázorněn na následujícím obrázku.



Obrázek 6: Průběh radikálové polymerace [9]

Fotoiniciátory pro volně radikálové polymerace lze podle mechanismu formování volných radikálů rozdělit na typ I a typ II. [12]

- fotoiniciátor typu I. je podroben unimolekulárnímu štěpení vazby po ozáření UV světlem pro získání volných radikálů – např. Benzoin ether, Benzin ketal,
- fotoiniciátor typ II. je po ozáření UV podroben bimolekulární reakci, kde excitovaný fotoiniciátor vzájemně reaguje s druhou molekulou (koiniciátorem) a tvoří volné radikály – např. Benzophenones/amines, oxid acylphosphine; tento typ fotoiniciátorů je skoro výlučně určen pro použití ve viditelném spektru.

Rychlost fotopolymerace může být ovlivněna:

- Absorpci světla fotoiniciátorem na emisních čárách světelného zdroje
- Koncentrací fotoiniciátoru
- Přítomností kyslíku
- Přítomností pigmentů
- Účinností zahájení generovaných radikálů, což závisí na druhu fotoiniciátoru

Většina formulací je transparentních pro blízké UV nebo viditelnou oblast světla za předpokladu, že prostředek neobsahuje přísady, které absorbují v tomto rozsahu. Účinnost procesu absorpce je téměř výhradně řízena přesahem emisí lampy a absorpční spektra fotoiniciátoru

1.4.2 Kationová polymerace

Kationová polymerace je dalším typem polymerační reakce, která se užívá v systému UV vytvrzování. Reaktivním prvkem v této reakci není radikál, ale v tomto případě kationt. Zde po ozáření fotoiniciátoru UV světlem dojde také k fotochemickému rozpadu a ke vzniku kationtů schopných vzájemně reagovat s monomery a zahájit polymerační reakci. Odlišnost kationové polymerace od radikálové polymerace Tejkl [9] charakterizuje těmito vlastnostmi:

- Reaktivní částice iniciující kationovou polymeraci mají neomezenou životnost
- Kationtová polymerace pokračuje i po skončení expozice UV zářením na rozdíl od radikálové polymerace.

- Rychlost iniciace a průběhu kationtové polymerace je silně závislá na teplotě, přičemž radikálová polymerace probíhá nezávisle na teplotě
- Kationtová polymerace není inhibována kyslíkem jako u radikálové polymerace
- Kationtová polymerace je závislá na vlastnostech substrátu (*zásaditost substrátu může polymerace inhibovat*), zatímco radikálová polymerace je na vlastnostech substrátu zpravidla nezávislá.

1.5 Další komerčně dostupné druhy fotoiniciátorů

Zvláštní skupinou fotoiniciátorů jsou titanoceny. Titanoceny neformují primární radikály – titanoceny totiž nepatří mezi typ I. ani typ II. fotoiniciátorů. Titanoceny v excitovaném stavu tvoří komplex s akrylátovým monomerem a produkují radikálové monomery, které iniciují polymerizaci. [13]

Titanoceny se samy o sobě výborně hodí jako vysoce efektivní fotoiniciátory pro polymeraci etylenem nenasycených sloučenin. Vynikají vysokou foto citlivostí a aktivitou přes širokou škálu vlnových délek v rozpětí od 200nm do 600 nm. Titanoceny jsou dále schopné efektivně iniciovat polymerizaci pod vlivem tepla, kdy bývá výhodné ohřátí od 170°C do 240°C. Ohřátí po vystavení světlu umožňuje nižší teploty pro polymeraci, například 80-150°C. [14]

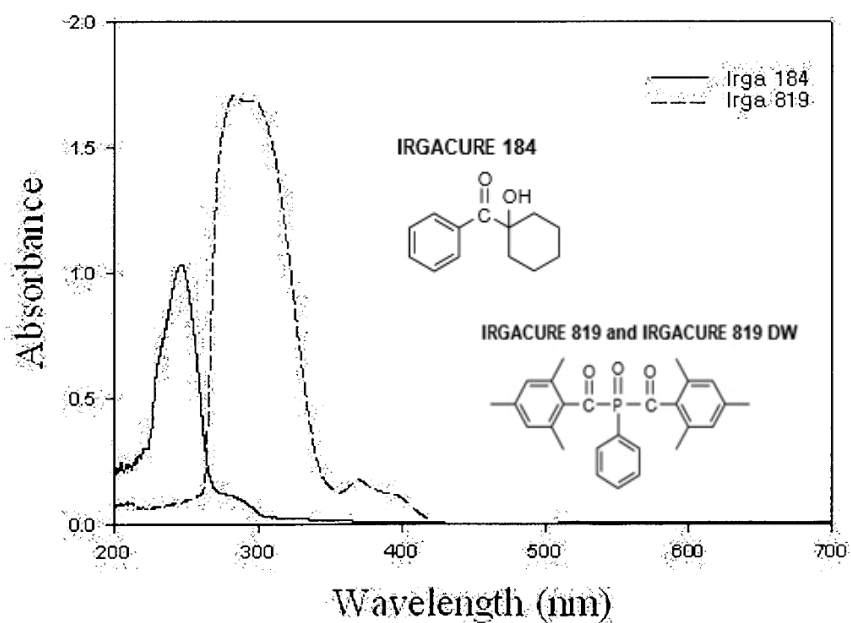
Volba správného fotoiniciátoru nebo fotoiniciátoru kombinací je rozhodující pro dosažení požadované rychlosti a rovnováhy vytvrzovacích vlastností filmu.

Mezi další komerční fotoiniciátory se řadí také různé typy Irgacure iniciátorů. Irgacure je důležitou komponentou UV vytvrzovacího procesu. Je to právě to aditivum, které iniciuje polymerizaci k rychlému zesíťování. Volno-radikálová skupina irgacure iniciátoru reprezentuje většinu komerčně užívaných iniciátorů v chemii, zatímco irgacure kationicky vytvrzovaných fotoiniciátorů jsou užívány s epoxidovými nebo vinyl etherovými funkčními pryskyřicemi. [15]

V následující tabulce jsou uvedeny některé z komerčně dostupných fotoiniciátorů, ale zdaleka to nejsou všechny. Tyto fotoiniciátory se liší jak vlastnostmi, tak i účelem použití. Jsou i takové fotoiniciátory, které jsou vhodné např. Irgacure 369 je nejvhodnější pro vytvrzování tmavých barev, protože má žluté zabarvení, které na světlých odstínech není žádoucí.

CHARAKTERISTIKA	Chemická třída	Popis	UV / VIS
Irgacure 184	α - hydroxyketon	Bílý krystalický prášek. Má nejlepší nežloutnoucí aplikaci a nízký zápach.	246, 280, 333, 000
Irgacure 907	α - aminoketon	Bílý až světle béžový prášek. Má silné absorpční vlastnosti, vhodný pro vytvrzování pigmentových inkoustů a povlaků.	232, 307
Irgacure 784	metallocen	Oranžový prášek. Reaguje na všechny UV záření a viditelné světelné zdroje, včetně laserů.	398, 470
Irgacure 250	Iodoniová sůl	Žlutá až nahnědá kapalina	242
Irgacure 651	Benzyl dimethyl-ketal	Bílý až žlutý prášek	250, 340

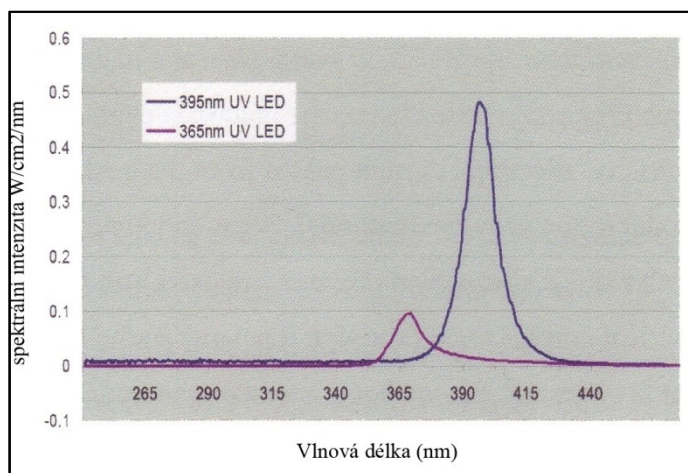
Tabulka 1: Příklady a vlastnosti některých komerčních fotoiniciátorů [16]



Obrázek 7: Absorbanční spektrum fotoiniciátoru Irgacure 184 a 819 [16] [17]

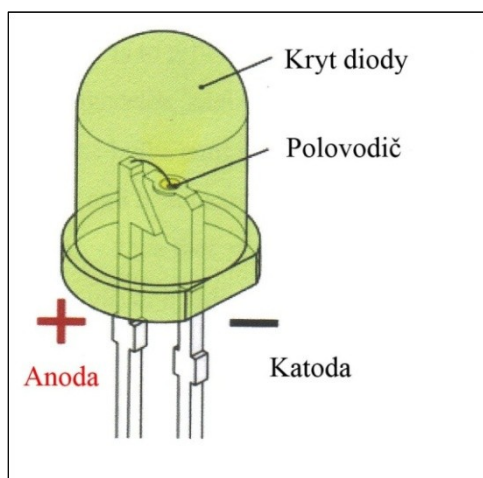
LED diody

Zkratka LED (z angl. Light Emitting Diode) označuje diodu vyzařující světlo. V českém prostředí se lze setkat také s názvem *elektroluminiscenční dioda*. V principu se jedná o polovodičovou elektronickou součástku, jejíž schopností a vlastností je vyzařovat světlo, případně IR nebo UV záření. Tímto se odlišuje od ostatních diod.



Obrázek 8: Porovnání emisních spekter UV LED diod [1]

Nespornou výhodou použití UV LED diod v systémech pro UV vytvrzování je jejich dlouhá životnost, nízká spotřeba energie, po startu k okamžitému použití, emitují UV záření o specifické vlnové délce, snadná a rychlá výměna diody, při práci vyzařuje minimum tepla, je přátelská k životnímu prostředí a relativně bezpečná z hlediska lidského zdraví. Na druhou stranu náklady na jejich pořízení jsou vyšší než u tradičních rtuťových výbojek. [18]



Obrázek 9: LED dioda [1]

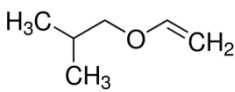
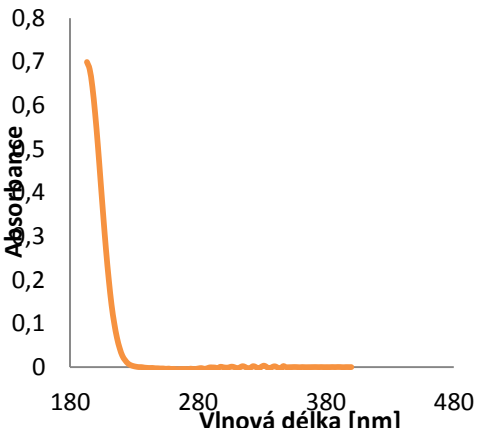
2. Experimentální část

2.1 Experimentální materiály

2.1.1 Chemické látky použité ve složení receptur

ISOBUTHYLVINYLETHER

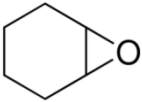
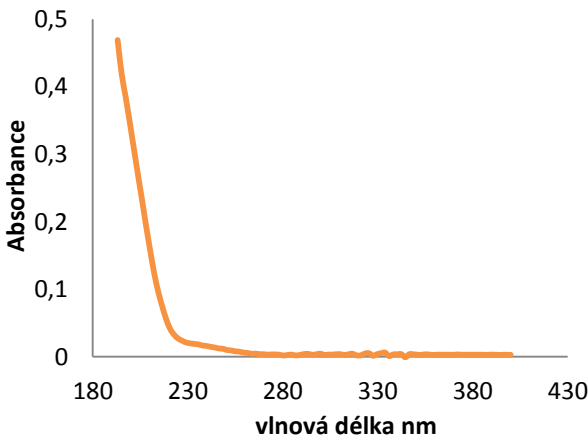
ISBVE je tekutá, čistá, bezbarvá kapalina, která je mírně toxická a vysoce hořlavá. ISBVE může polymerovat v případě kontaminace nebo pokud je vystaven teple. Jeho páry jsou těžší než vzduch a jsou také vysoce hořlavé. ISBVE má menší hustotu než voda, ve které je velmi málo rozpustný. [19]

Název	Isobutylvinyleter	Absorbanční spektrum
Chemický vzorec		
Lineární vzorec	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$	
Molekulová hmotnost [g/ mol]	100,16	

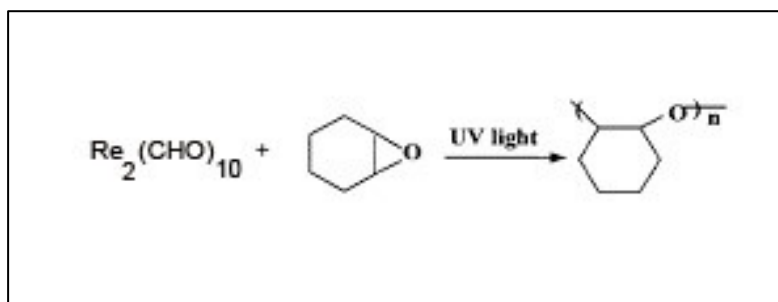
Tabulka 2: chemické vlastnosti Isobuthylvinyletheru [20]

CYKLOHEXAN OXID

Je to bezbarvá až nažloutlá kapalina, rozpustná v alkoholu, acetonu nebo eteru. Uplatnění nachází v reakcích, které otevírají kruh epoxidových skupin. Cyklohexan oxid neboli epoxycyklohexan je užitečným monomerem při polymeraci a průmyslové povrchové úpravě. Používá se tedy jako monomer ve fotopolymerizaci s CHO za vzniku aromatického polykarbonátu, který má minimální nečistoty. Struktura CHO je důležitá i v přírodě. Příbuzné sloučeniny CHO se nacházejí v léčivech, barvivech, herbicidech, v regulátorech růstu rostlin, změkčovadlech, gumárenských chemikáliích a jiných organických sloučeninách. [21]

Název	Cyklohexan Oxid	Absorbanční spektrum
Chemický vzorec		
Lineární vzorec	$C_6H_{10}O$	
Molekulová hmotnost [g/ mol]	98.14	

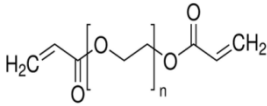
Tabulka 3: chemické vlastnosti cyklohexan oxidu [22]



Obrázek 10 : Radikálová polymerace cyklohexanu [23]

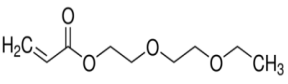
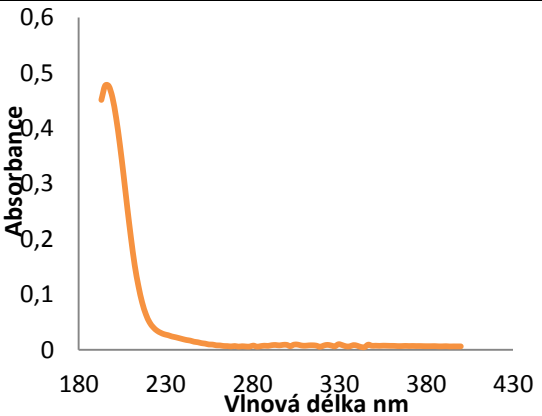
POLY(ETHYLEN GLYKOL) DIAKRYLÁT

Je to bílý krystalický prášek, který je rozpustný v acetonu a ve vodě.

Název	Poly(ethylen glykol) diakrylát
Chemický vzorec	
Molekulová hmotnost [g/ mol]	250

Tabulka 4: chemické vlastnosti polyetylen glykol diakrylátu [23]

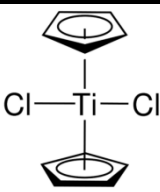
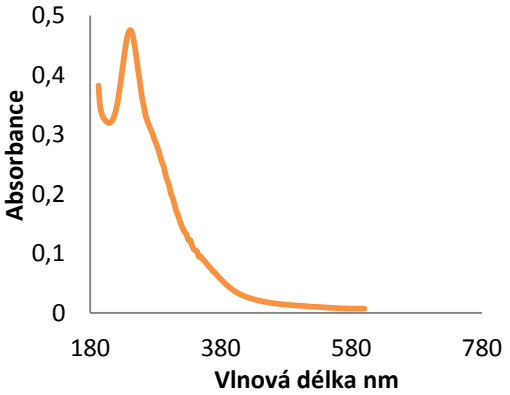
2-(2-ETHOXYETHOXY) ETHYL AKRYLÁT

Název	2-(2-ethoxyethoxy)ethyl akrylát	Absorbanční spektrum
Chemický vzorec		
Lineární vzorec	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$	
Molekulová hmotnost [g/ mol]	188.22	

Tabulka 5: chemické vlastnosti Ethyl akrylátu [24]

BIS(CYCLOPENTADIENYL) TITANIUM(IV) DICHLORID:

Tato látka je také známá jako titanocen dichlorid. TiDch je organokovová sloučenina a je široce používána v organokovové a organické syntéze jako jednak činidlo nebo katalyzátor. Jeví se jasně červeným až červenohnědým zabarvením pevné látky, kterou tvoří jehlicovité krystaly krystalizované z toluenu. [25]

Název	Titanocen dichlorid	Absorbanční spektrum
Chemický vzorec		
Lineární vzorec	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Ti}$	
Molekulová hmotnost [g/ mol]	248.96	

Tabulka 6: chemické vlastnosti Titanocenu dichlorid [26]

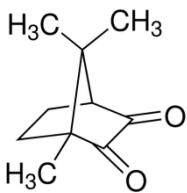
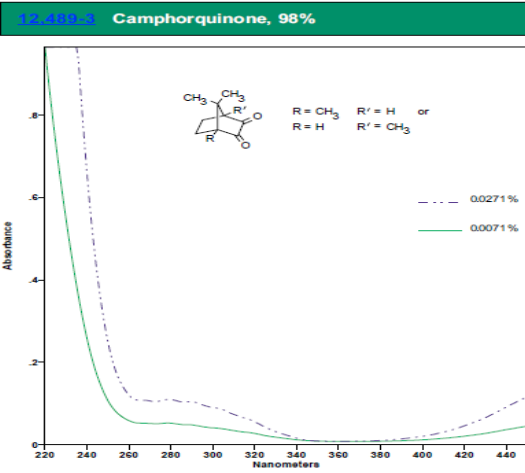
**BIS(CYCLOPENTADIENYL)TITANIUM(IV)-
BIS(TRIFLUOROMETHANESULFONAT)**

Název	Titanocen dichlorid
Chemický vzorec	
Lineární vzorec	$C_{12}H_{10}F_6O_6S_2Ti$
Molekulová hmotnost [g/ mol]	476.19

Tabulka 7: chemické vlastnosti titanocenu [27]

KAFRCHINON (CQ)

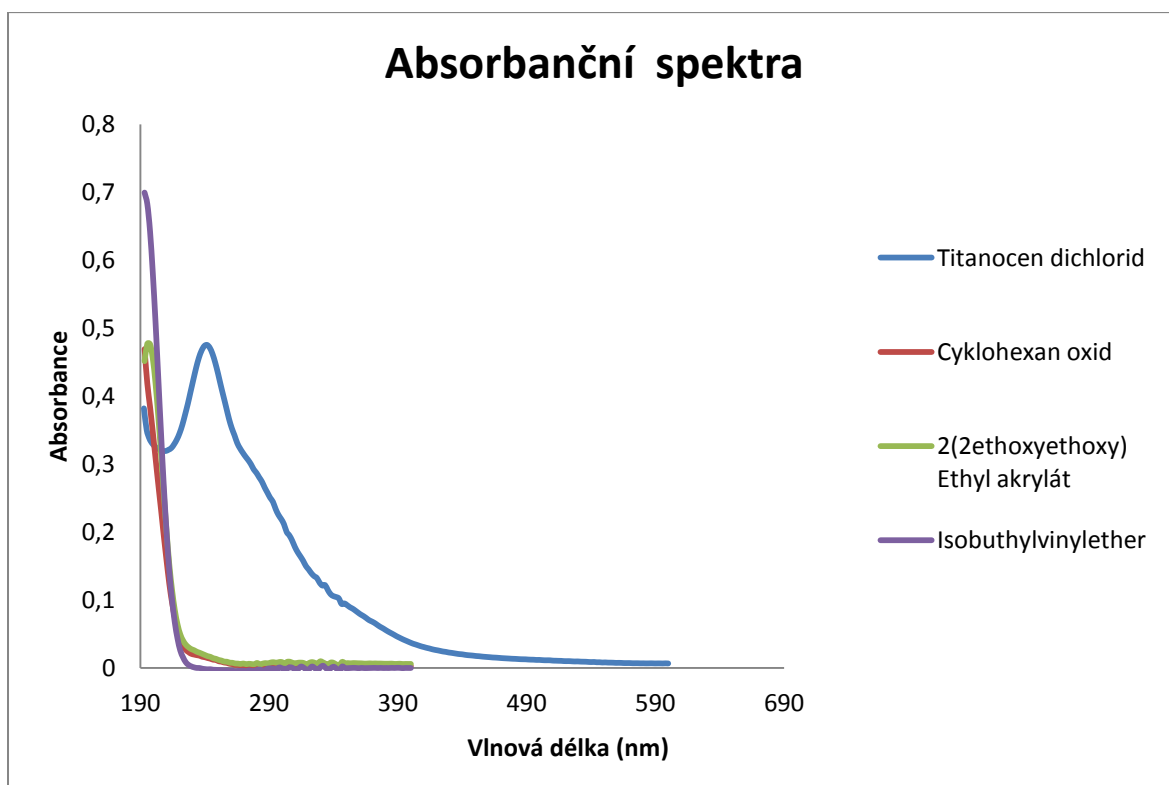
CQ je zdaleka nejpoužívanějším fotoiniciátorem v oblasti viditelného světla. Fotoiniciační systémy založené na CQ mají také některé nevýhody, zejména špatnou rozpustnost ve vodě a nízkou fotoreaktivitu. CQ patří k alifatickým α -diketonům a je využíván jako fotoiniciátor pro fotozesíťování ve viditelné oblasti světla. Účinnost tohoto fotoiniciátoru je samo o sobě nedostatečná. Avšak přidáním např. terciárních aminů jako elektronového protonu nebo jako redukčního činidla poskytuje účinný fotoiniciační systém. CQ absorbuje světlo v UV oblasti při 200-300 nm a v oblasti viditelného světla při 467 nm, což je odpovědné za jeho žlutou barvu. Významně nižší fotoreaktivita CQ byla pozorována při jeho vyšších koncentracích. [28]

Název	Kafrchinon	Absorbanční spektrum
Chemický vzorec		
Lineární vzorec	$C_{10}H_{14}O_2$	
Molekulová hmotnost g/ mol	166.22	

Tabulka 8: chemické vlastnosti kafrchinonu [29]

2.1.2 Měření absorbančních spekter

V rámci experimentální části provedena spektrotometrie používaných chemických látek ke zjištění jejich absorbančního spektra na UV Vis spektrometru Cintra 2020.



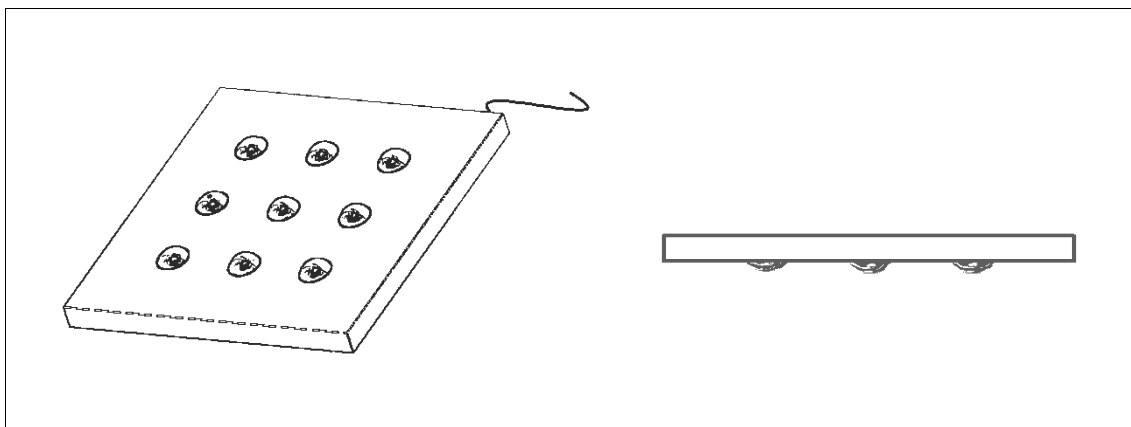
Graf 1: Absorbanční spektra

2.1.3 Světelné zdroje použité při osvitu

Označení	Název	Barva světla	Vlnová délka	Zářivost
A	UV LED dioda	ultrafialová	397 nm	4 mW/cm ²
B	UV zářivka-laboratorní	fialovomodrá	360 nm	
C	Laboratorní vytvrzovací komora <i>Světelný zdroj:</i> rtuťová výbojka	ultrafialová	360,1nm	
D	LED zářivka UV 5	modrá	395 nm	1W/ cm ²
E	Labino Torch Light UVG2	fialová	365 nm	13 mW / cm ²

Tabulka 9: Světelné zdroje použité při osvitu

Z jednotlivých UV LED diod o průměru 5 mm bylo vytvořeno vlastní provizorní osvitové zařízení. Toto zkušební zařízení s maticovým uspořádáním tvořilo devět LED diod jak je vidět na obrázku č. 8. Zapojení UV LED diod do maticového zapojení, které mělo celkový výkon 36 mW cm⁻².



Obrázek 11: Maticové schéma zapojení UV LED diod z dvou úhlů

V další experimentální části byly k osvětlování použity různé optické filtry (obrázek č. 12) o různých vlnových délkách uvedených v tabulce č. 10.

Optické filtry:

Tyto filtry představují jednoduchý a levný prostředek k získání „monochromatictějšího“ světla. Pro tuto část experimentu byly použity dva typy těchto filtrů:

- Pásové filtry- propouštějí světlo v široké oblasti spektra, s maximem propustnosti nad 90 %. Používají se na vymezení požadované části optického spektra.
- Interferenční filtry- mají spektrálně úzký pás propustnosti. Tyto filtry jsou tvořeny tenkou planparalelní vrstvou, na jejímž povrchu jsou napařeny tenké polopropustné (obvykle kovové) reflexní vrstvy. Na těchto vrstvách dochází k interferenci mnoha svazků. Po průchodu takovou vrstvou jsou potlačeny všechny vlnové délky, které nesplňují podmínku pro vznik interferenčních maxim. Interferenčním maximum různých řádů odpovídají různá pásma propustnosti. Poloha pásu propustnosti interferenčních filtrů závisí na úhlu dopadu paprsků. Proto se interferenční filtry používají jen pro svazek kolmý na rovinu filtru. Vlastnosti interferenčních filtrů závisí jednak na řádu používaného interferenčního maxima, jednak na odrazivosti a absorpci reflexních vrstev. [30]

Označení	Název	Vlnová délka	Pološířka
F	Modrý širokospektrální filtr	470 nm	50 nm
G	Zelený pásový filtr	520 nm	50 nm
H	Oranžový pásový filtr	590 nm	50 nm
I	Modrý interferenční filtr (zrcadlový)	478 nm	15 nm

Tabulka 10: Parametry optických filtrů



Obrázek 12: Optický filtr

2.2 Ověřování funkčnosti jednotlivých receptur

2.2.1 Složení receptur

Typická receptura pro UV vytvrzování se skládá ze tří základních složek: fotoiniciátoru, monomeru a oligomeru, kdy poslední dvě obsahující reaktivní funkce. Dále jsou také přidány přísady a barviva, aby odpovídaly požadavkům potiskovatelnosti a poskytovaly produkty s požadovanými konečnými fyzikálními vlastnostmi. [31]

Vycházíme ze čtyř základních receptur, které mohou být následně doplněny např. o látky zlepšující účinek použitého fotoiniciátoru. [32]

Složení receptury č.1	
Isobuthylvinylether	4,95 g
Cyklohexan oxid	4,95 g
Titanocen fotoiniciátor	0,05 g
Ostatní aditiva	0,05 g

Složení receptury č.2	
2- (2- ethoxy)ethylakrylát) - Mn(250)	8,95 g
Polyethylenglykoldiakrylát	0,9 g
Kafrchinon	0,1 g
Ostatní aditiva	0,05 g

Složení receptury č.3	
Cyklohexan oxid	9,9 g
Titanocen fotoiniciátor	0,05 g
Ostatní aditiva	0,05 g

Složení receptury č.4	
2- (2- ethoxy)ethylakrylát-Mn(250)	4,925 g
Cyklohexan oxid	4,925 g
Titanocen fotoiniciátor	0,05 g
Kafrchinon	0,05 g
Ostatní aditiva	0,05g

Tabulka 11: Experimentální receptury

Ostatními aditivy se v tomto případě myslí barvivo. Pro všechny experimenty bylo použito barvivo *Ostacet Brill – červen E – LB*. Testovaným materiálem byla bavlněná tkanina. Experimenty probíhaly v laboratořích s digestoří. Všechny experimenty byly prováděny na bavlněné tkanině a měly včetně barevných výsledných vzorků také vzorky srovnávací (bez přidaného barviva).

2.2.2 Metodický postup

Jednotlivé chemikálie dané v receptury byly přesně odváženy a smíchány postupně dohromady zpravidla tak, jak následují v tabulce za sebou, kdy jako poslední se přimíchává fotoiniciátor. Následně byl takto připravený roztok rozdělen do petriho misek, ze kterých vycházely vzorky srovnávací (bez barviva) a vzorky barevné (do části roztoku bylo dodatečně přidáno barvivo). Použité barvivo bylo zvoleno disperzní (červené) - pro experimenty 2 - 16, protože původní pigmentové barvivo se špatně rozpouštělo a tvořilo po vytvrzení nežádoucí barevné skvrny.

Vzorek bavlněného materiálu byl řádně označen, poté byl smočen v roztoku bez barviva nebo s barvivem a následně byl položen na skleněnou podložku. Poté mohlo začít vlastní vytvrzování, kdy byl vzorek osvětlován pod světelným zdrojem. Poté byly vzorky vyprány ve vlažné vodě s přídavkem detergentu a zasušeny v sušárně. Tento postup byl u všech experimentů č. 1 – 21 stejný. Následně bylo na katedře materiálového inženýrství TUL necháno zhotovit elektronovou mikroskopii všech experimentálních vzorků.

EXPERIMENT č. 1.:

Receptura č. 1			
Číslo vzorku	1	2	3
Zdroj osvětlení	A		
Čas vytvrzování	2 min		
Čas / zasušení	10 min/ 100°C		

Tabulka 12: Experiment č. 1

Vzorek č. 1: Srovnávací vzorek, u kterého byly body v místě vytvrzení diodami jen těžko rozpoznatelné.

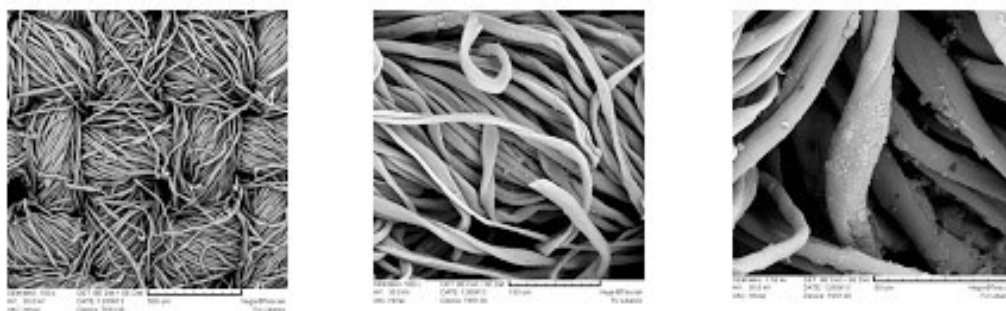
Vzorek č. 2: Vzorek s přidaným červeným barvivem, kde byla viditelná zabarvená oranžová místa po osvětlení UV LED diodami.

Vzorek č. 3: Vzorek s přidaným zeleným barvivem měl body v místě vytvrzování sice viditelné, ale ne tolik jako vzorek č. 2.

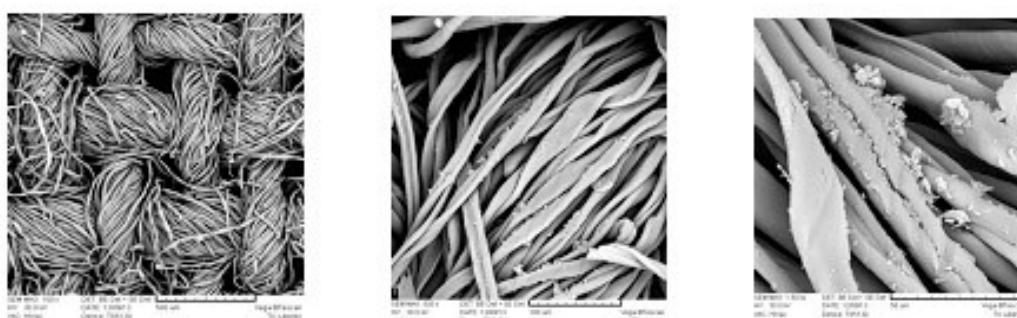
Při vizuálním posouzení vzorků č. 2 a č. 3 bylo tedy znatelné barevné vytvrzení devíti UV LED diod. Na těchto prvních vzorcích byla provedena elektronová mikroskopie k posouzení struktury vláken po vytvrzení, kdy byly malé předem připravené vzorky testovaných materiálů (1x1cm) pokoveny v důsledku povrchové vodivosti elektronů. Dále pak byly vzorky vloženy do mikroskopu a byly pořízeny následující snímky.



Obrázek 13: Elektronová mikroskopie vzorku č. 1



Obrázek 14: Elektronová mikroskopie vzorku č. 2



Obrázek 15: Elektronová mikroskopie vzorku č. 3

Z těchto výsledných snímků se vzorky jeví tak, že se podařilo vytvořit nanovrstvu vytvrzeného povlaku a tím tak zachovat prodyšnost materiálu. Další snímky jsou uvedeny v příloze A.

EXPERIMENT č. 2:

V tomto experimentu byly otestovány světlené zdroje A, B, C. Vzorky č. 4, 6 a 8 byly pouze srovnávací a nelze na nich pozorovat žádnou změnu.

Receptura č. 1			
Číslo vzorku	5	7	9
Zdroj osvitu	A	B	C
Čas vytvrzování	5 min		Vzorek 2x projel pásem a rovnou byl zasušen.
Čas / zasušení	10 min/ 100°C		

Tabulka 13: Experiment č. 2

Vzorek č. 5: Body v místě vytvrzení diodami jsou oproti okolnímu podkladu výraznější a mají tmavě fialovou barvu.

Vzorek č. 7: Vzorek se jevil po celé své ploše nestejnoměrně zabarvený světlou fialovou barvou v různých odstínech.

Vzorek č. 9: U tohoto vzorku je pozorovatelné tmavě fialové zabarvení po celé ploše.

Na těchto vzorcích byla také provedena elektronová mikroskopie, ze které po posouzení výsledných snímků bylo zjištěno, že se na materiálu neobjevuje kapkový efekt, proto se dá říct, že je opět zachována prodyšnost materiálu.

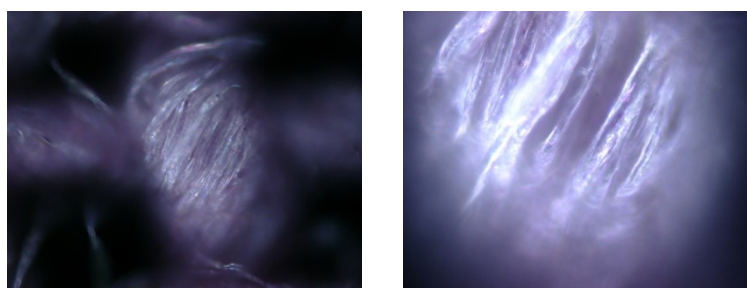
Elektronová mikroskopie provedená u osvětlených bodů UV LED diodami.



Obrázek 16: Elektronová mikroskopie vzorku č. 5

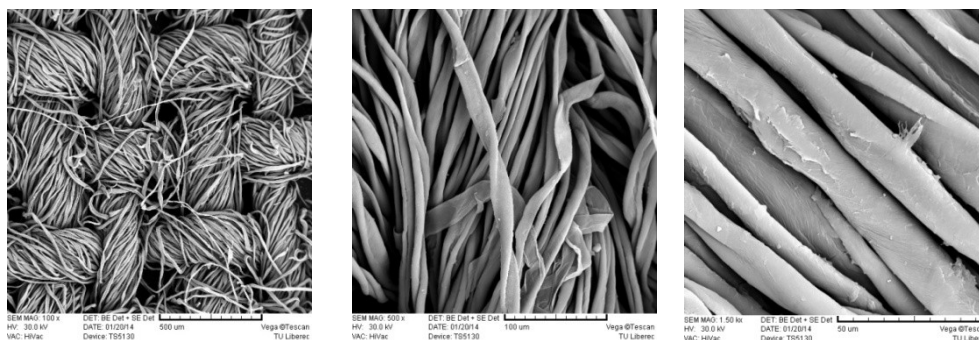
Dále byly u těchto vzorků pořízeny snímky na fotosnímači Path Finder DSL RR Remote Pro s makro a mikro objektivem.

Mikro snímky vzorku č. 5



Obrázek 17: Mikro snímky vzorku č.5

Další snímky jsou uvedeny v příloze A.



Obrázek 18: Elektronová mikroskopie vzorku č. 7 – tmavá místa

EXPERIMENT č. 3.:

Vzorky č. 13, 14, 15 byly pouze srovnávací - bezbarvé.

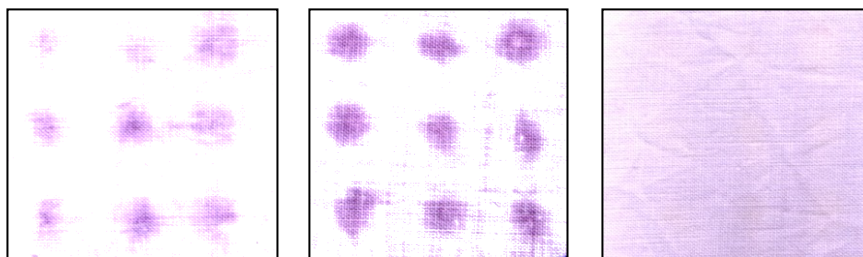
Receptura č. 1			
Číslo vzorku	10	11	12
Zdroj osvětlu	A		
Čas vytvrzování	5 min	10 min	30 min
Čas / zasušení	10 min/ 100°C		

Tabulka 14: Experiment č. 3

Vzorek č. 10: Na tomto barevném vzorku jsou po vytvrzení viditelné tmavé body po devíti UV LED diodách, okolí vytvrzování je slabě zabarvené do fialova.

Vzorek č. 11: Tento vzorek má oproti předchozímu vzorku č. 10 výraznější tmavé fialové body, které jsou v kontrastu se světle zbarveným podkladem.

Vzorek č. 12: Na tomto vzorku jsou vidět body po osvětlu UV LED žárovkami ve žlutohnědé barvě na fialovém podkladu, z čehož vyplývá, že 30 minut má pro tuto recepturu degradační účinky na osvětlovaný materiál.



Obrázek 19: vytvrzený vzorek č. 10, 11, 12

Z tohoto experimentu nejlépe jeví vzorek č. 11, který má nejvýraznější kontrastní body v porovnání s podkladem. To znamená, že tato receptura je nejefektivnější při době osvětlení UV LED diodami po dobu 10 minut. Na vzorku č. 12 se poprvé objevily také degradační účinky na osvětlovaný materiál.

EXPERIMENT Č. 4

Vzorky č. 25, 26 a 27 byly srovnávací k následujícím vzorkům.

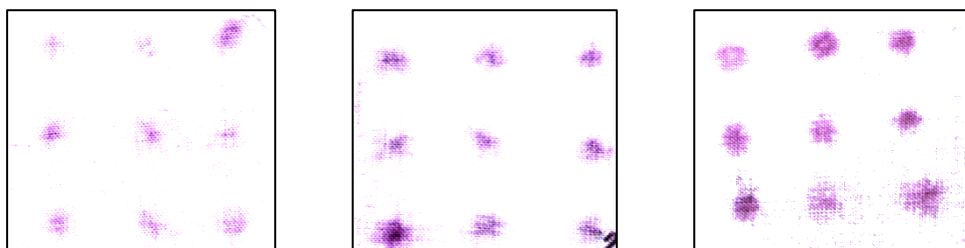
Receptura č. 3			
Číslo vzorku	22	23	24
Zdroj osvětlení	A		
Čas vytvrzování	5 min	10 min	30 min
Čas / zasušení	10 min/ 100°C		

Tabulka 15: Experiment č. 4

Vzorek č. 22: U tohoto vzorku se při vizuálním posouzení jeví tmavé body od devíti UV LED diod. Podklad vzorku je také zbarven do fialové barvy, která je ale světlejší než osvětlené body.

Vzorek č. 23: Vzorek se jeví kontrastně výrazněji než vzorek č. 22. Díky slabšímu zbarvení podkladu je patrné výraznější zbarvení vytvrzovaných bodů po diodách.

Vzorek č. 24: Tento vzorek se jeví nejvýraznějšími tmavými body, i když byl podklad zbarven výrazněji než u předchozích dvou vzorků (22,23)



Obrázek 20: vytvrzený vzorek č. 22, 23, 24

Tato receptura měla u všech barevných vzorků viditelné tmavé zabarvení od UV LED žárovek. U vzorku č. 23 vytvrzovaného 30 minut, jsou osvětlované body nejvýraznější. Z toho vyplývá, že tato receptura vyžaduje delší dobu osvitů, tzn. 10 a více minut.

EXPERIMENT Č. 5

Vzorky č. 31, 32 a 33 byly pouze srovnávací k vzorkům následujícím.

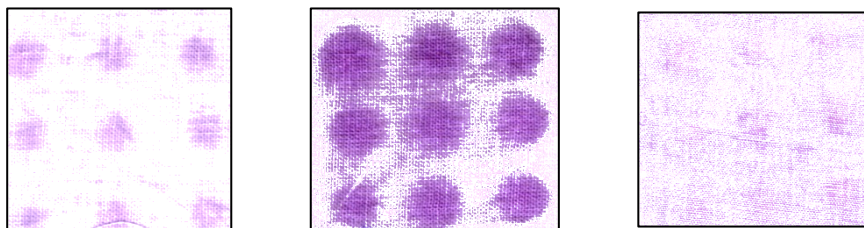
Receptura č. 4			
Číslo vzorku	28	29	30
Zdroj osvitů	A		
Čas vytvrzování	5 min	10 min	30 min
Čas / zasušení	10 min/ 100°C		

Tabulka 16: Experiment č. 5

Vzorek č. 28: Tento vzorek měl i přes tmavší zabarvení podkladu znatelné tmavé body po osvitů diodami.

Vzorek č. 29: Na tomto vzorku se jevíly tmavé body na světlém podkladu podstatně větší než u č. 28, které se jeví oproti vzorku č. 28 mírně „rozpité“.

Vzorek č. 30: Po 30 minutách vytvrzování byly body, které jsou u předchozích vzorků (28, 29) jasně viditelné, téměř stejně zabarvené jako podklad. Vzorek se proto jeví jako jednobarevný se sklonem k degradaci.



Obrázek 21: vytvrzený vzorek č. 28, 29, 30

V začátku tohoto experimentu došlo k záměně jedné z hlavních složek, ale i přes tuto okolnost byla zachována schopnost receptury reagovat na UV LED diody. Tato receptura se stejným postupem i zdrojem osvětlení byla následně ještě zopakována.

EXPERIMENT Č. 6

Vzorky č. 49, 50, 51 byly pouze srovnávací k vzorkům následujícím.

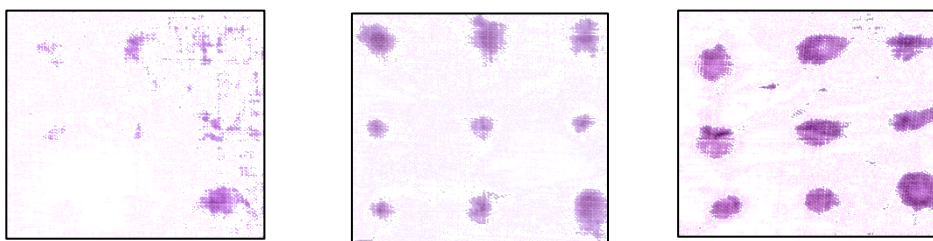
Receptura č. 4			
Číslo vzorku	46	47	48
Zdroj osvětlení	A		
Čas vytvrzování	5 min	10 min	30 min
Čas / zasušení	10 min/ 100°C		

Tabulka 17: Experiment č. 6

Vzorek č. 46: Na tomto vzorku jsou patrné malé tmavší body po diodách

Vzorek č. 47: Na vzorku jsou viditelné kontrastní tmavé body oproti podkladu, který je oproti vzorku č. 46: světlejší a osvětlené body na něm lépe vynikají.

Vzorek č. 48: Po této době se vzorek jeví kontrastně nejlépe z tohoto experimentu. Výrazné body po devíti UV LED diodách jsou velmi kontrastní v porovnání s podkladem.



Obrázek 22: vytvrzený vzorek č. 28, 29, 30

Tato receptura v závislosti na době osvětlení jeví velmi dobře. Ideální doba osvětlování u této receptury je 30minut.

U tohoto složení byly opět viditelné vytvrzené body na vzorku po UV LED diodách (i v experimentu č. 5), ale u každého jsou tyto body barevně odlišné. Na vzorcích s 10- ti minutovým intervalem je velikost vytvrzených bodů odlišná. U 30- ti minutového intervalu je znatelný rozdíl, kdy u receptury se záměnou se projevuje sklon k degradabilitě vzorku, kdežto v původní receptuře, která zaměněna nebyla, se tento čas jeví velmi dobře.

EXPERIMENT Č. 7

Vzorky č. 19, 20 a 21 byly pouze srovnávací k následujícím vzorkům.

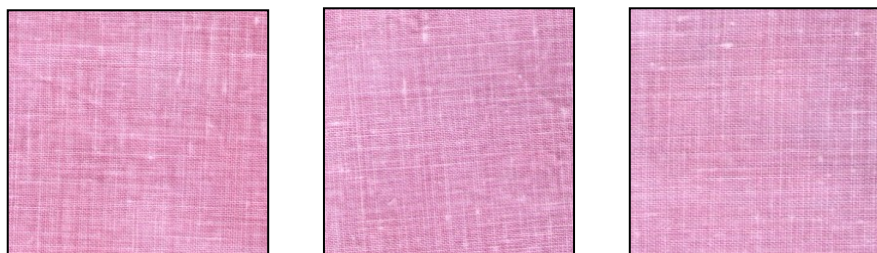
Receptura č. 2			
Číslo vzorku	16	17	18
Zdroj osvitů	A		
Čas vytvrzování	5 min	10 min	30 min
Čas / zasušení	10 min/ 100°C		

Tabulka 18: Experiment č. 7

Vzorek č. 16: Vzorek se vizuálním posouzením jeví rovnoměrně zabarvený, nebyly pozorovány žádné výraznější body po osvitových diodách.

Vzorek č. 17: Po vizuálním hodnocení se vzorek jeví stejně jako vzorek č. 16, měl také rovnoměrné zabarvení bez jakýchkoliv známek výrazně zabarvených bodů po diodách.

Vzorek č. 18: Výsledné zbarvení po zasušení je opět stejné jako u předchozích vzorků č.16 a č. 17).



Obrázek 23: vytvrzený vzorek č. 16, 17, 18

EXPERIMENT Č. 8

Receptura č. 2			
Číslo vzorku	34	35	36
Zdroj osvětlu	E		
Čas vytvrzování	1 min	3 min	5 min
Čas / zasušení	10 min/ 100°C		

Tabulka 19: Experiment č. 8

Vzorek č. 34: Vzorek měl rovnoměrně zabarvení v růžové barvě.

Vzorek č. 35: Vzorek se jevil opět rovnoměrně zabarven do růžové barvy.

Vzorek č. 36: Vzorek byl opět rovnoměrně zabarven stejně jako u předchozích vzorků č. 34 a č. 35.

EXPERIMENT Č. 9

Vzorky č. 43, č. 44 a č. 45 byly pouze srovnávací - nebarevné.

Receptura č. 2			
Číslo vzorku	40	41	42
Zdroj osvětlu	E		
Čas vytvrzování	1 min	3 min	5 min
Čas / zasušení	10 min/ 100°C		

Tabulka 20: Experiment č. 9

Vzorek č. 40: Vzorek se vizuálním posouzením jevil stejnoměrně zabarvený do růžové barvy.

Vzorek č. 41: Vzorek se subjektivním hodnocením jeví opět stejnoměrně vybarvený do růžového odstínu.

Vzorek č. 42: Vzorek se jevil stejně jako u předchozích vzorků č. 40 a č. 41.

2.2.3 Výsledky a diskuse

V první části byly provedeny základní experimenty všech čtyř receptur nejprve pod UV Led diodami, následně i pod ostatními světelnými zdroji. Tři ze čtyř receptur prokazatelně reagovaly na UV Led diody v různých časech expozice.

Receptura č. 1 reagovala v časech 5 a 10 minut, po delší době docházelo k fotodegradaci. Ta se objevila i na srovnávacích vzorcích, kdy se v místě osvitu diodami objevily žlutě zbarvené body. Tento experiment již ale nebyl zopakován, proto nelze říci, zda by u této receptury byly v čase 30 minut stále pozorovatelné degradační účinky. Po tomto experimentu byly pro další části testování vybrány jiné receptury, které měly v delších časech vizuálně lepší pozorovatelné výsledky.

Jako nejméně vhodná se jevila receptura č. 2, která nereagovala na použité diody. Měla stejnoměrné zabarvení na celé ploše vzorku. Při všech časech měla stejné zabarvení, tudíž se lze domnívat, že na složení dané receptury nemá vliv použitý zdroj A, ani doba expozice. K potvrzení nefunkčnosti tohoto složení receptury byly provedeny další experimenty s jinými osvitovými zdroji.

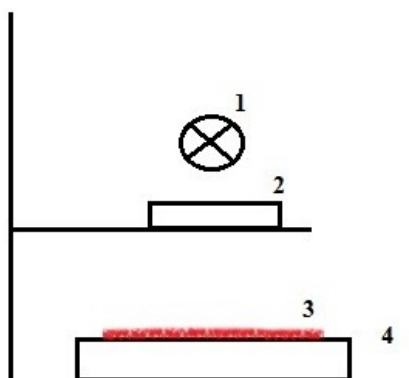
Receptura č. 3 měla ve všech časech expozice viditelné barevné body po diodách. Vizuálně se jevily tak, že čím delší doba osvitu, tím výraznější byly body vůči podkladu. Tato receptura byla v závislosti na tomto výsledku dále podrobena i jiným světelným zdrojům v další části experimentu.

V závislosti na receptuře a použitém zdroji osvitu se nejlépe jevílo složení receptury č. 4, které mělo nejlepší výsledek lokálního zabarvení. Vizuálním hodnocením bylo posouzeno, že v delším čase expozice můžeme pozorovat jasně zbarvené body po diodách. Pro toto složení receptury se jeví nejlépe vhodná doba expozice 30 minut.

2.3 Porovnání světelných zdrojů

2.3.1 Metodický postup

Pro tuto část experimentu byla sestavena provizorní aparatura s diodami, které byly upevněny na „kovovou“ desku pomocí „pásky“ připevněné do držáku. Diody se přikryly zespoda „ochranným kovovým kroužkem“ pod nímž byl do jiného držáku připevněn daný filtr.



Obrázek 24: Schéma stojanu pro upevnění optického filtru

Legenda: 1 - Zdroj osvitu; 2 - upevněný filtr; 3 – vzorek; 4 - stolek

Pro tuto část experimentu byla vybrána receptura č. 3 a byla podrobena osvitu pod několika optickými filtry. Při těchto experimentech bylo snahou, aby roztok receptury a následně i vzorky v ní smočené, přišly jen minimálně do kontaktu s denním světlem.

EXPERIMENT Č. 10

Vzorky č. 54 a č. 55 byly srovnávací - bezbarvé.

Receptura č. 3		
Číslo vzorku	52	53
Zdroj osvitu	F	
Čas vytvrzování	2 min	5 min
Čas / zasušení	10 min/ 110°C	

Tabulka 21: Experiment č. 10

Vzorek č. 52: Vzorek se jevil stejnóměrné tmavě fialové zabarvení.

Vzorek č. 53: Tento vzorek byl zabarven stejnóměrně jako předchozí vzorek č. 52, jen byl tmavší.

EXPERIMENT Č. 11

Receptura č. 3		
Číslo vzorku	56	57
Zdroj osvitu	F	
Čas vytvrzování	10 min	5 min
Čas / zasušení	10 min/ 110°C	

Tabulka 22: Experiment č. 11

Vzorek č. 56: Tento vzorek měl po vizuálním posouzení stejnóměrné zabarvení.

Vzorek č. 57: Po zasušení vykazoval tento vzorek opět stejnóměrnost zabarvení, je téměř totožný se vzorkem č. 56

EXPERIMENT Č. 12

Receptura č. 3			
Číslo vzorku	58	59	59a
Zdroj osvitu	H		D
Čas vytvrzování	10 min	5 min	15 min
Čas / zasušení	10 min/ 110°C		

Tabulka 23: Experiment č. 12

Vzorek č. 58: Po zasušení vykazuje tento vzorek stejnóměrnost zabarvení, je tedy téměř totožný se vzorkem č. 56.

Vzorek č. 59: Vzorek má po subjektivním hodnocení stejnóměrné světlé zabarvení.

Vzorek č. 59 a: Do držáku pro filtry byl připevněn osvitový zdroj. Tento experiment byl pouze porovnávací. V místě osvitu- uprostřed vzorku bylo viditelné tmavé kruhové zbarvení. Je to pravděpodobně způsobeno tím, že v menším množství vytvrzovacího roztoku se špatně rozpustil fotoiniciátor, jehož nerozpuštěné částice mohly způsobit toto tmavší nestejnoměrné zbarvení vzorku.

EXPERIMENT Č. 13

Receptura č. 3		
Číslo vzorku	66	67
Zdroj osvitu	G	I
Čas vytvrzování	10 min	10 min
Čas / zasušení	10 min/ 110°C	

Tabulka 24: Experiment č. 13

Oba vzorky (č. 66, č. 67) jeví podobné zbarvení světlé fialové barvy.

EXPERIMENT Č. 14

Receptura č. 3		
Číslo vzorku	60	61
Zdroj osvitu	F	H
Čas vytvrzování	5min	5 min
Čas / zasušení	10 min/ 150°C	
Přidané látky	Změna titanocenu: Bis(cyclopentadienyl)titanium(IV)- bis(trifluoromethanesulfonate)	

Tabulka 25: Experiment č. 14

Vzorek č. 60: Tento vzorek měl slabé fialové vybarvení.

Vzorek č. 61: Vzorek měl také slabé fialové zbarvení jako u předchozího vzorku č. 60.

EXPERIMENT Č. 15

Receptura č. 3		
Číslo vzorku	62	63
Zdroj osvitu	F	H
Čas vytvrzování	15 min	
Čas / zasušení	10 min/ 150°C	
Přidané látky	Pentamethyl piperidin + Změna titanocenu: Bis(cyclopentadienyl)titanium(IV)- bis(trifluoromethanesulfonate)	

Tabulka 26: Experiment č. 15

V tomto experimentu byl vzorek po osvitu rovnou zasušen a až poté vyprán.

Vzorek č. 62, č. 63: Oba vzorky měly výraznou tmavou barvu a byly rovnoměrně zabarvené.

Vizuálně se neprokázalo, že by přidáním dalších látek nebo změnou titanocenu došlo k významné změně zabarvení vzorku.

EXPERIMENT Č. 16

Receptura č. 3		
Číslo vzorku	64	65
Zdroj osvitu	H	F
Čas vytvrzování	15min	
Čas / zasušení	10 min/ 150°C	
Přidané látky	Pentamethyl piperidin	

Tabulka 27: Experiment č. 16

Vzorek č. 64 a č. 65: Oba vzorky vykazovaly stejné slabé zabarvení, tudíž opět nebyla prokázána funkčnost osvitového zdroje na danou recepturu.

EXPERIMENT Č. 17

Tato část experimentu byla provedena za účelem ujasnění, jestli jsou vzorky vytvrditelné i za denního světla a ověření, zda daná receptura funguje i za podmínek, kdy nebude osvětlována vůbec. Proto byly některé vzorky vytvrzovány pod „krabičkou“ a některé ponechány na denním světle.

Receptura č. 3		
Číslo vzorku	69	71
Zdroj osvitu	Bez přístupu světla	Denní světlo
Doba vytvrzování	15 min	
Čas / zasušení	10min/ 150°C	

Tabulka 28: Experiment č. 17

EXPERIMENT Č. 18

Receptura č. 3		
Číslo vzorku	75	73
Zdroj osvitu	Bez přístupu světla	Denní světlo
Doba vytvrzování	30 min	
Čas / zasušení	5 min / 150°C	

Tabulka 29: Experiment č. 18

Vzorek č. 75 a č. 73: Oproti předchozím vzorkům měly pouze tmavší zabarvení stejného odstínu.

2.3.2 Výsledky a diskuse

Druhá část experimentu se věnovala porovnání světelných zdrojů (A-I). Složení receptur č. 1, 3 a 4 nejlépe funguje při vlnové délce 395 nm světelného zdroje A. Receptura č. 2 nereagovala ani s další použité světelné zdroje (D, E) v experimentech č. 8 a 9. To mohlo být způsobeno tím, že byla tato receptura příliš citlivá na světlo v laboratoři a zesíťovací reakce tak mohla proběhnout dříve, než se očekávalo. Je ale také možné, že podle Klingerta [15] se titanoceny nehodí k receptuře, která obsahuje právě ethylenem nasycené sloučeniny.

U světelných zdrojů F-I s vlnovými délkami od 470 - 570 nm se fotoiniciace nespustila už jen z principu, že vlnová délka světelného zdroje neodpovídá vlnové délce použitého fotoiniciátoru. Nemohla tak být vyvolána fotoiniciační reakce.

Ke stejnému zabarvení došlo i u vzorků srovnávacích, kdy nebyl použit žádný osvitový zdroj. Vzorky volně ležely na podložce v časech 15 a 30 minut.

Vytvrzování použitým světelným zdrojem vyzařujícím modré světlo (D) ve viditelné oblasti spektra se nezdálo být efektivní pro tyto laboratorní experimenty. Bylo to dáno tím, že není znám přesný původ tohoto zdroje a jeho přesná intenzita.

Zdroje osvitu použitého v této části (D, E) o různých výkonech a vlnových délkách byly pouze pro porovnání.

UV LED diody, které byly pro tyto experimenty vybrány mají ale jednu nevýhodu. Tou je, že tyto diody měly oproti ostatním světelným zdrojům nižší intenzitu osvitu. Svědčí o tom právě i delší doba expozice, kdy např. již zmíněná receptura č. 4 vyžaduje delší dobu pro vytvrzení.

2.4. Ověření reprodukovatelnosti

EXPERIMENT Č. 19

. Vzorke byly navíc po smočení ve vytvrzovacím roztoku odždímny válečkem.

Receptura č. 4			
Číslo vzorku	76	77	78
Zdroj osvitu	A		
Doba vytvrzování	5 min	30 min	60 min
Čas / zasušení	5min/ 150°C		

Tabulka 30: Experiment č. 19

Vzorek č. 76: Vizually bylo pozorováno, že se objevily sotva dva tmavší body z devíti

Vzorek č. 77: Na narůžověle obarveném podkladu se vytvrdily body po devíti diodách, ale v hnědožluté barvě. Dochází tak k degradaci materiálu.

Vzorek č. 78: Vizually byly hodnoceny body vytvrzené diodami, které byly zabarvené téměř stejně jako okolí vytvrzování. Lze to přisuzovat především následnému odždímnutí, kdy je možné, že váleček či podložka nebyly důkladně omyty a ulpěly na něm zbytky nečistot, které mohly ovlivnit průběh procesu vytvrzování. Mohlo se ale také stát, že nedošlo k žádnému zasíťování.



Obrázek 25: Experiment č. 19

EXPERIMENT Č. 20

Opakování receptury č. 4 k ověření reprodukovatelnosti pokusu.

Receptura č.4			
Číslo vzorku	82	83	84
Zdroj osvětlení	A		
Doba vytvrzování	5 min	10 min	30 min
Čas / zasušení	10min/ 110°C		

Tabulka 31: Experiment č. 2

EXPERIMENT Č. 21

Opakování receptury č. 4 v časové řadě 5, 10, 15 a 30 minut.

Receptura č.4				
Číslo vzorku	88	89	90	91
Zdroj osvětlení	A			
Doba vytvrzování	5 min	10 min	15 min	30 min
Čas / zasušení	10 min/ 110°C			

Tabulka 32: Experiment č. 21

2.4.1 Vyhodnocení a diskuse

V experiment č. 19 bylo použito podložky a válečku k odždímnutí přebytečného roztoku z materiálu. Účelem bylo efektivněji vytvrzení barevných bodů na materiálu, ale výsledek byl opačný, kdy nedošlo k žádnému zesíťování. Je ale také možné, že váleček či podložka nebyly důkladně omyty a ulpěly na nich zbytky nečistot, které mohly ovlivnit průběh procesu vytvrzování.

V experimentech č. 20 a 21 se upustilo od odždímnutí přebytečného roztoku na materiálu a postupovalo se opět původním postupem. Na těchto vzorcích byly opět viditelné barevné body po UV LED diodách, které byly kontrastní k okolnímu podkladu materiálu. Tyto dva experimenty dopadly podobně jako v experimentu č. 6 a potvrdila se tak reprodukovatelnost experimentu.

2.5 Měření barevnosti

Následující část experimentu se zabývá měřením barevnosti. Jednotlivé vzorky byly naskenovány do počítače na dvou různých přístrojích a následně byly také mezi sebou porovnány. Barevnost se poté měřila pomocí digitálního měřiče barev. Pro jeden vzorek bylo provedeno hned několik měření. Jednak se měřila barevnost vytvrzovaných bodů, které měly tmavší barvu, a jednak se měřil podklad materiálu, popř. srovnávací vzorek (čistě bílá tkanina) pro jednobarevné vzorky. Na počítači, kde se barevnost měřila, stačilo pouze kurzorem najet na barvu (např. co nejtmavší pro vytvrzované body UV LED diodami) a hned bylo možno zjistit hodnoty L , a , b dané barvy, ze kterých byla následně vypočítána ΔE^* .

2.5.1 Metodika měření

Pro každý jednotlivý vzorek bylo provedeno několik měření pro každou složku systému CIELAB, ze kterých byl vypočten průměr. Z průměrů složek L , a , b , byla vypočtena rozdíl barevnosti ΔE^* . Výsledné číslo ΔE^* ukazuje, jak daleko od sebe vizuálně oba vzorky jsou.

Celková barevná difference byla vypočtena podle rovnice [33]:

$$\Delta E^* = \sqrt{L^{*2} + a^{*2} + b^{*2}} ,$$

Kdy v CIELAB prostoru byla vyjádřena pomocí pravoúhlých souřadnic [33]:

$$\Delta L^* = L^*_{\text{vzorku}} - L^*_{\text{předlohy}},$$

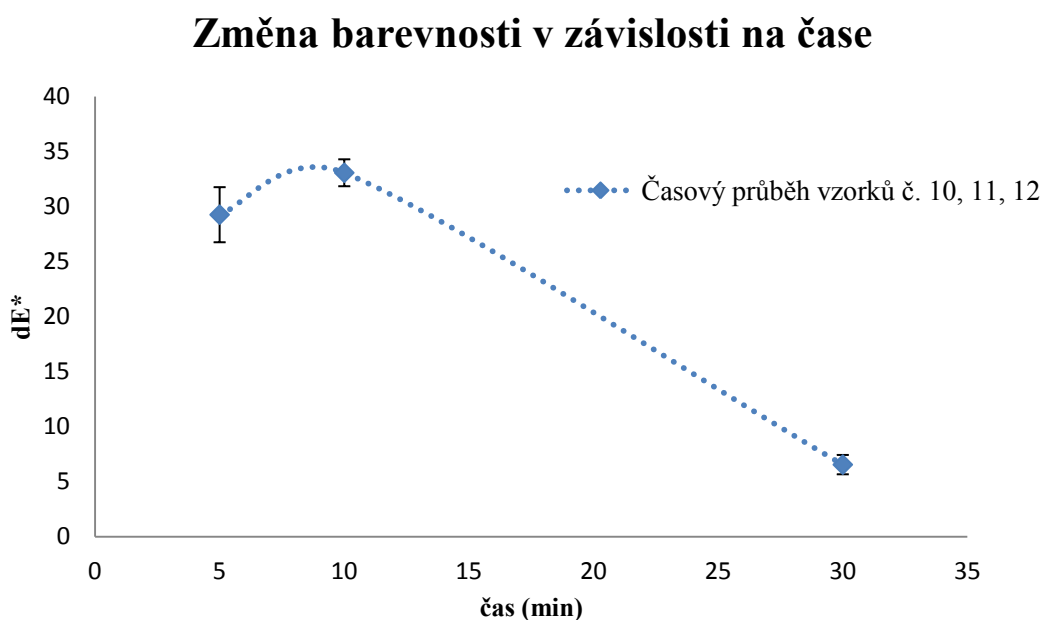
$$\Delta a^* = a^*_{\text{vzorku}} - a^*_{\text{předlohy}},$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{vzorku}} - b^*_{\text{předlohy}},$$

Kde L^* - je jasová odchylka s hodnotami od 0 (černá) do 100 (bílá) a popisuje tedy jas bodu, neboli, a^* a b^* - popisují barvu bodu, přičemž a^* ve směru červeno/ zeleném, b^* ve směru modro/ žlutém.

2.5.2 Výsledky a diskuse

V poslední části experimentu byla z vybraných barevných vzorků vytvrzovaných pod různými světelnými zdroji měřena barevnost. S ohledem na lokální charakter vybarvovaných ploch nebylo možno použít standardní spektrofotometry. Nejprve byly vzorky naskenovány dvěma různými skenovacími zařízeními, které byly v závěru experimentu graficky porovnány. Bylo také provedeno několik měření každého vzorku, poté byl vypočten robustní průměr a rozdíly barevnosti ΔE^* barevných vzorků. Tyto rozdíly byly znázorněny v následujících grafech:

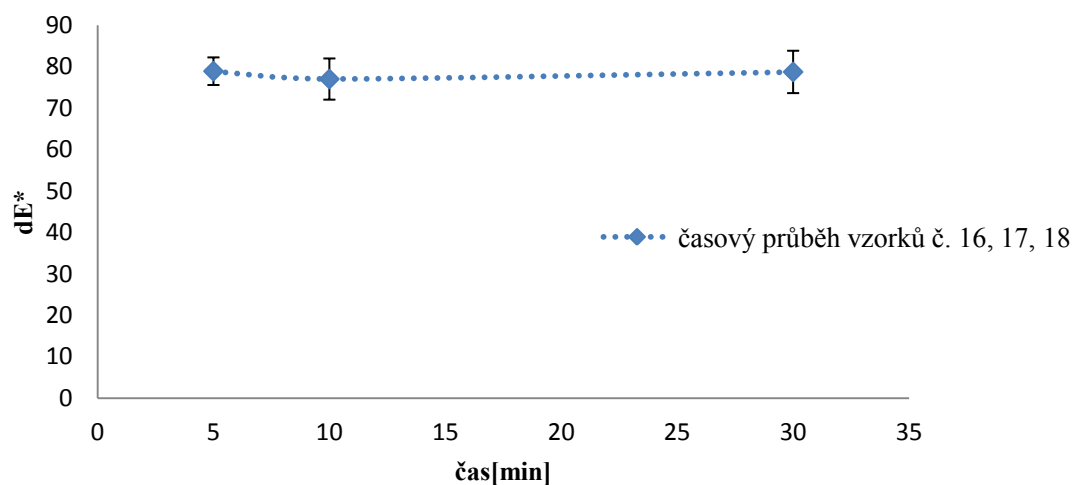


Graf 2: Měření barevnosti u vzorků 10, 11, 12

Tento graf názorně ukazuje, že receptura č. 1 se jeví nejlépe v čase 10 minut. Po delší době dochází k degradačnímu procesu, který se v grafu projevuje snížením barevnosti vzorku v čase 30 minut.

Pro vzorky č. 16, 17, 18, které byly celoplošně zabarveny byl zvolen jako podklad bílá bavlněná tkanina.

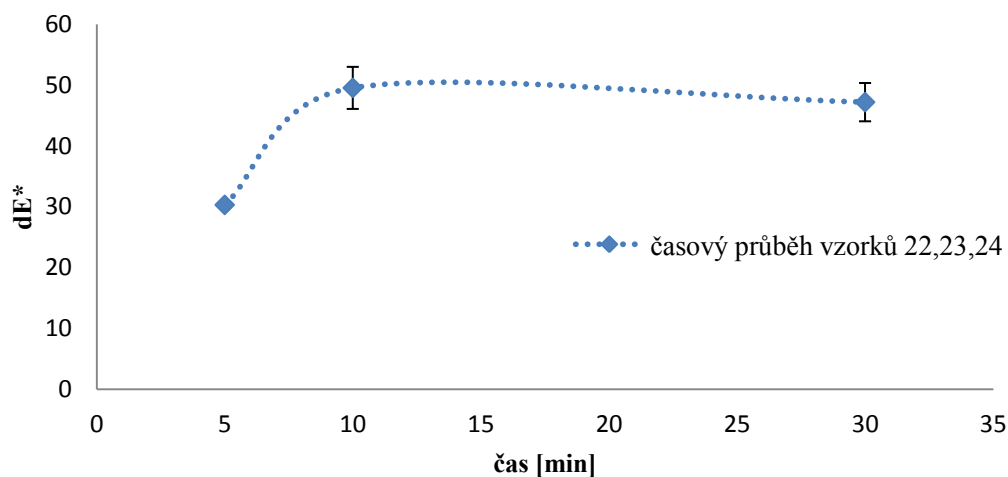
Změna barevnosti v závislosti na čase



Graf 3: Měření barevnosti u vzorků 16, 17, 18

Z grafu č. 3 vyplývá, že u zvolené receptury č. 2 se barevnost vzorku v závislosti na čase téměř nemění.

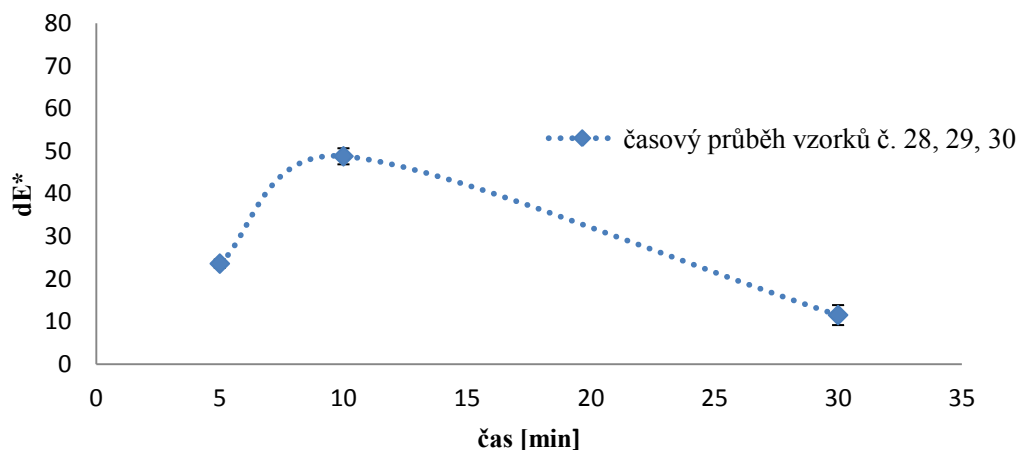
Změna barevnosti v závislosti na čase



Graf 4: Měření barevnosti u vzorků 22, 23, 24

V tomto grafu se jeví daná receptura č. 3 podobně jak při osvitu při 10- ti minutách, tak při osvitu ve 30- ti minutách. Lze tedy říci, že této receptuře svědčí osvit 10 a více minut, kdy dochází ke zvyšování barevného odstínu.

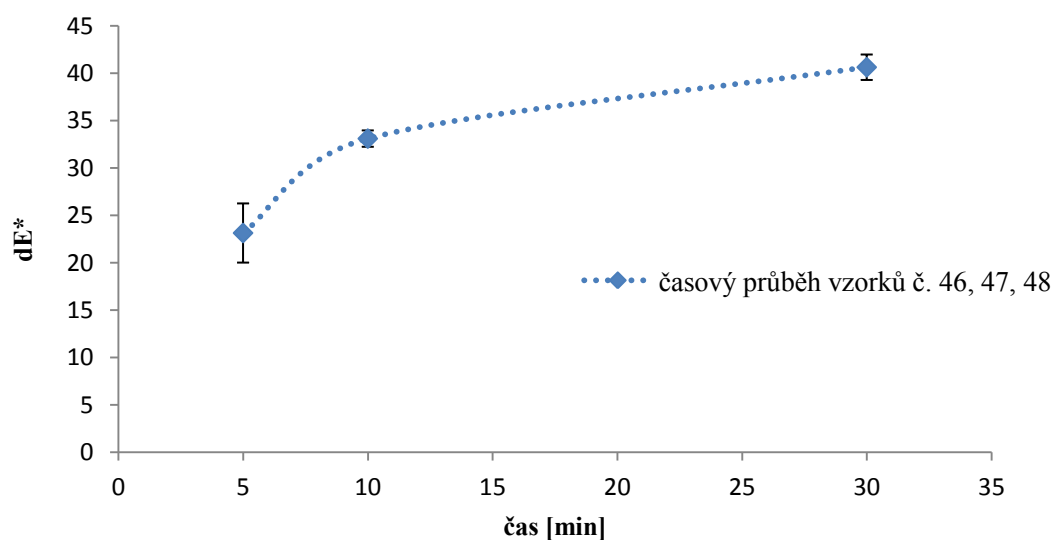
Změna barevnosti v závislosti na čase



Graf 5: Měření barevnosti u vzorků 28, 29, 30

Na tomto grafu lze vidět, že receptura č. 4, u které došlo k záměně, reaguje nejlépe v čase osvitu 10 minut. V čase 30 minut a déle se ukazuje, že dochází ke snižování barevnosti vzorku. Tím může opět docházet k degradaci osvětčovaného materiálu a tvorbě nežádoucího žlutohnědého zabarvení vzorků.

Změna barevnosti v závislosti na čase



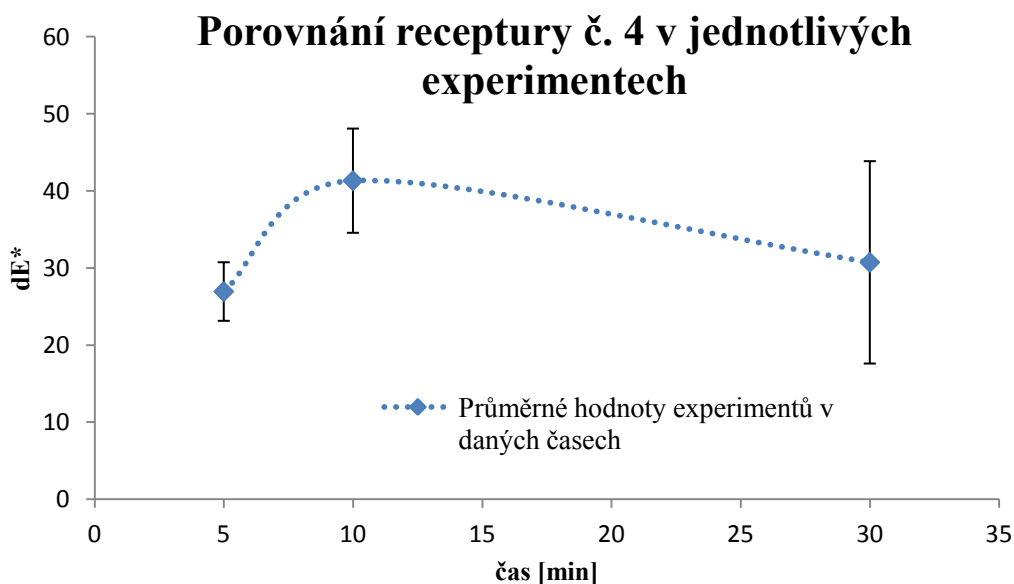
Graf 6: Měření barevnosti u vzorků 46, 47, 48

Tento graf ukazuje, že receptura č. 4 zvyšuje barevnost vzorku s delší dobou osvitů. Pro tuto recepturu je proto nejvhodnější doba osvitů 30 minut a déle.

Porovnání sérií vzorků 28, 29 30, a 46,47,48:

Na vzorcích s 10ti minutovým intervalem je velikost vytvrzených bodů odlišná. U 30- ti minutového intervalu je znatelný rozdíl, kdy u receptury se záměnou dochází k postupné degradaci vzorku, kdežto v původní receptuře, která zaměněna nebyla je tento interval z hlediska výsledků nejlepší. Další výsledky jsou uvedeny v příloze C.

Porovnání experimentů s recepturou č. 4:

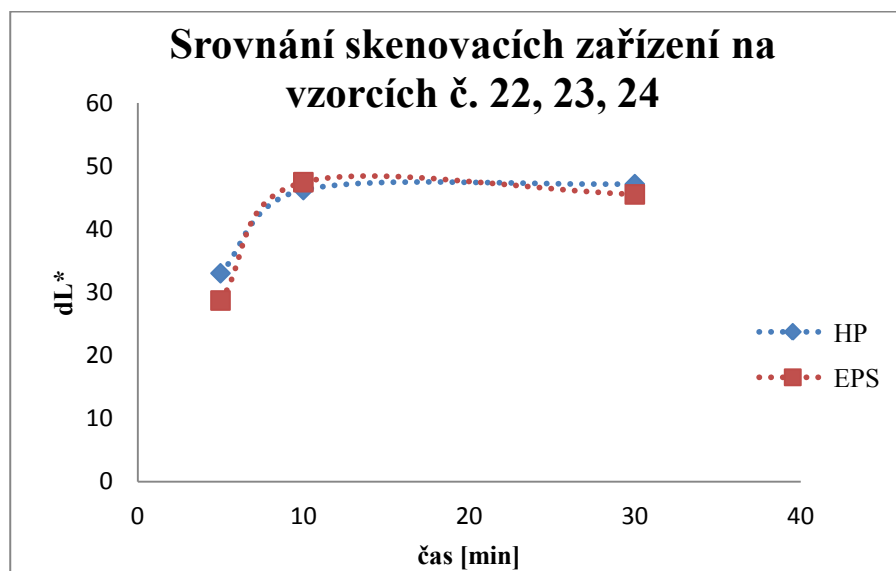


Graf 7: Měření barevnosti u vzorků 22, 23, 24

Bylo zjištěno, že barevnost vzorků vytvrzovaných pod UV Led diodami je ovlivněna jednak složením receptury a jednak dobou osvitů. Např. receptura č. 1 nesvědčí delší dobu osvitů, než 10 minut, oproti tomu receptura č. 4 vyžaduje dobu osvitů 30 minut a déle, kdy se vytvrzované body po diodách jeví nejvýrazněji v porovnání s podkladem. Prokázalo se, že jednotlivé receptury mají rozdílné barevnosti v závislosti na čase. Receptura č. 1 má nejvyšší barevnostní rozdíl v čase 10 minut. Oproti tomu receptura č. 4 má rozdíl barevnosti největší v čase 30 minut. Tyto grafy vycházely z výpočtů uvedených v příloze B.

Porovnání skenovacích zařízení, na kterých byly vzorky měřeny:

Pro porovnání skenovacích zařízení bylo vybráno několik barevných vzorků. Z grafů lze usuzovat, že se skenovací zařízení v podstatě neliší. Křivky grafů jsou velmi podobné a nebyly zaznamenány žádné větší výkyvy.



Graf 8: Měření barevnosti u vzorků 22, 23, 24

Z těchto grafů vyplývá, že i přestože obě skenovací zařízení nekopírují stejnou linii, mají podobný tvar průběhu a vzájemné porovnání se významně neliší. Další vyhodnocení je v příloze C.

Závěr

Analýza fotoiniciátorů v teoretické části poukázala na to, že je dnes na trhu mnoho fotoiniciátorů pro vytvrzování v UV a viditelné oblasti spektra. Jde o to je zkombinovat ve vhodném poměru s monomery a oligomery za použití vhodného zdroje záření pro vytvoření funkčního filmu s požadovanými vlastnostmi. Ale protože UV vytvrzování v UV oblasti má za následek generování volných radikálů a následnou tvorbu ozonu, je snahou najít vhodnou alternativu a tou je právě vytvrzování ve viditelné oblasti spektra za použití specifických fotoiniciátorů.

Vytvrzování ve viditelné oblasti spektra eliminuje vznik vedlejších škodlivých produktů (VOC), jako jsou právě ozon nebo volné radikály. Pokud by bylo rozhodnuto v dalších navazujících experimentech využívat polymeraci, kde vznikají volné radikály, je potřeba zamezit jejich úniku do okolí, a proto je nutné provádět tyto experimenty s následnou volno- radikálovou polymerizací v kontrolovaném prostředí.

Cílem této diplomové práce bylo především zjistit, zda je možné lokálně potiskovat materiály. V rámci toho byly otestovány volně dostupné receptury a světelné zdroje rozdílných parametrů. Zdroje osvitů používané pro vytvrzování byly vybírány jak z dostupných UV, UV LED zářivek v laboratoři, tak byly použity i nové UV LED diody, které byly zapojeny do maticového systému. Osvitové zdroje byly vybírány podle vlnové délky, barvy a intenzity vyzařovaného světla.

Studie vlivu složení fotopolymerační receptury na kolorimetrické parametry výsledné vrstvy vedla k závěru, že doba osvitů je u každé receptury jiná a tudíž i barevnost se v závislosti na čase u jednotlivých receptur liší.

Osvitové zdroje je potřeba vybírat s ohledem na vlnovou délku použitého fotoiniciátoru. Dále je třeba myslet na to, že může docházet jak k fotodegradaci, tak k fotooxidaci vytvrzovaného materiálu. Právě prostředí vytvrzování je potřeba přizpůsobit tak, aby se zabránilo předčasnému vytvrzení tím, že se eliminuje okolní světlo v laboratoři a zamezí se přístupu vzduchu, který také může ovlivňovat celý proces.

V laboratorních podmínkách Technické univerzity v Liberci bylo docíleno lokálního potisku, avšak je potřeba doladit další možný postup. Například další možností jak zefektivnit tento proces do budoucna je použití vhodného pigmentového barviva, jenž se rozemele na menší částice, které se lépe rozpustí ve vytvrzovacím roztoku. Barvivo, které bylo zvoleno pro tyto experimenty, by stejně jako titanocen potřebovalo mírné zahřátí vytvrzovacího roztoku k úplnému rozpuštění, což ale z hlediska bezpečnosti nebylo možné.

Seznam použité literatury:

- [1] PURCELL, Bea. *UV Curing Technology: Traditional UV Curing and UV LED Curing*. Lexington, KY, USA: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2012. ISBN 9781477606193.
- [2] UV curing technology. *Sen Light Corporation* [online]. [cit. 2013-05-30]. Dostupné z: <http://www.senlights.com/gijyuu/uvcure/UVcuring.html>
- [3] Condalign: Applications: UV curing. *CondAlign+* [online]. 2014 [cit. 2014-09-03]. Dostupné z: <http://www.condalign.no/c-204-UV-curing.aspx>
- [4] UV-LED curing in industrial printing. *Swiss Photonics* [online]. 2009 [cit. 2013-05-31]. Dostupné z: <http://www.swissphotonics.net/libraries.files/UV-LEDcuringinindustrialprinting2009-03-181.pdf>
- [5] SCHWALM, Reinhold. 2006. *UV coatings: basics, recent developments and new applications*. Amsterdam: Elsevier. ISBN 978-044-4529-794.
- [6] Phoseon Technology: *Phoseon* [online]. [cit. 2014-09-03]. Dostupné z: <http://www.phoseon.com/Documentation/uv-led-curing-systems-not-created-equal.pdf>
- [7] KETONEN, Marjo. 2011. *UV curing of hybrid coatings: The sol- gel process*. TAMK Tampere University of Applied Sciences. Dostupné také z: http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/27829/Ketonen_Marjo.pdf
- [8] Monomers and oligomers. 2015. *European coatings* [online]. [cit. 2015-05-05]. Dostupné z: https://www.european-coatings.com/var/StorageVincentz/VN-Link/455_Leseprobe.pdf
- [9] TEJKL, Miroslav. *UV zářením vytvrzované inkousty pro inkjet tisk*, dizertační práce, Univerzita Pardubice, 2011.
- [10] KIYOI, Ed. *Wood coating with UV-LED curing: A focus on heat*. Radtech. [online]. [cit. 2015-04-04] Dostupné z: http://www.radtechreport.com/past%20issues/2014/Issue2_2014/2014_issue2_kiyoi.html
- [11] PROKOPOVÁ, Irena., *Makromolekulární chemie*, 2. vyd., VŠCHT Praha 1997.

- [12] Sigma Aldrich s.r.o.: *Photoinitiators – general information* [online].
[cit. 2015-03-05]. Dostupné z:
https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/General_Information/phooinitiators.pdf
- [13] GREEN, Arthur W. *Industrial photoinitiators: A technical guide*. Taylor nad Francis Group LLC. 2010. ISBN: 978-1-4398-2745-1
- [14] KLINGERT, Bernd et.al. *Titanocenes and their use* [online]. Grant CA1332949C, 1994 [cit. 2015-05-2]. Dostupné z: <http://www.google.com.na/patents/CA1332949C?cl=en>
- [15] BASF: Dispersions & Pigments North America. 2011. *Irgacure® photoinitiators* [online], [cit. 2015-05-05].
Dostupné z: <http://www.dispersions-pigments.basf.us/p02/USWebInternet/pigments/en/content/microsites/pigmentsdispersions/products/Irgacure>
- [16] Ciba Specialty Chemicals Inc. *Photoinitiators for UV curing: Formulator's guide for Coatings*. [online]. [cit. 2015-03-15]. Dostupné z:
http://www.mufong.com.tw/Ciba/ciba_guid/photo_uv_2.pdf
- [17] HONG, Jin Who et.al. *Titanocenes and their use* [online]. Application WO2011068365, 2011 [cit. 2015-04-15]. Dostupné z:
<http://www.google.com/patents/WO2011068365A2?cl=en>
- [18] Systematic Automation Inc, *UltraLED curing system*. [online]. [cit. 2015-03-20].
Dostupné z: <http://www.systauto.com/uv-equipment/ultra-led-uv-curing-system/>
- [19] Chemical book: *Isobutyl vinyl ether Basic information*. Chemical book [online]. 2010 [cit. 2015-04-13]. Dostupné z:
http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB6852780_EN.htm
- [20] Sigma Aldrich s.r.o.: *Isobutyl vinyl ether* [online]. [cit. 2015-02-25]. Dostupné z:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/278351?lang=en®ion=CZ>
- [21] Chemicalland21: Cyclohexene oxide. *Chemicalland21.com* [online]. 2013 [cit. 2015-04-13]. Dostupné z:
[http://www.chemicalland21.com/specialtychem/finechem/cyclohexene oxide.htm](http://www.chemicalland21.com/specialtychem/finechem/cyclohexene%20oxide.htm)
- [22] Sigma Aldrich s.r.o.: *Cyclohexene oxide* [online]. [cit. 2015-02-25]. Dostupné z:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/c102504?lang=en®ion=CZ>

- [23] Sigma Aldrich s.r.o.: *Poly(ethylene glycol) diacrylate* [online]. [cit. 2015-03-03]. Dostupné z <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/437441?lang=en®ion=CZ>
- [24] Chemical book: *2-(2Ethoxyethoxy)ethyl acrylate*. Chemical book [online]. 2010 [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6305059.htm
- [25] CHEN, Ping, Qing-Sheng WU, Ya-Ping DING, Maoquan CHU, Zheng-Ming HUANG a Wen HU. *A controlled release system of titanocene dichloride by electrospun fiber and its antitumor activity in vitro: A controlled release system of titanocene dichloride by electrospun fiber and its antitumor activity in vitro*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics [online]. 2010, vol. 76, issue 3, s. 413-420 [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0939641110002274>
<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.techlib.cz/science/article/pii/S0939641110002274>
- [26] Sigma Aldrich s.r.o.: Bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) dichloride. [online]. [cit. 2015-03-03]. Dostupné z <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/234826?lang=en®ion=CZ>
- [27] Chemical book: *BIS(cyclopentadienyl)Titanium(IV)BIS(trifluoromethanesulfonate)*. Chemical book [online]. 2010 [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: http://www.chemicalbook.com/Search_EN.aspx?keyword=BIS%28CYCLOPENTADIENYL%29TITANIUM%28IV%29%20BIS%28TRIFLUOROMETHANESULFONATE%29
- [28] KAMOUN, Elbadawy A., Andreas WINKEL, Michael EISENBURGER a Henning MENZEL. *Carboxylated camphorquinone as visible-light photoinitiator for biomedical application: Synthesis, characterization, and application*. Arabian Journal of Chemistry [online]. 2014, s. - [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535214000628>
- [29] Sigma Aldrich s.r.o.: *Camphorquinone*. [online]. [cit. 2015-03-03]. Dostupné z <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/124893?lang=en®ion=CZ>
- [30] Katedra biofyziky. UPOL. *Základní parametry absorpčního spektra, vliv přístrojové funkce (spektrální šířky štěrbiny), vliv polohy kyvety a vlastní fluorescence vzorku* [online]. 2011 [cit. 2015-04-14]. Dostupné z: <http://biofyzika.upol.cz/userfiles/file/Dvoupaprskov%C3%A1%20spektrofotometrie%2003.pdf>

- [31] *Enhanced UV Curing at a glance. AIR LIQUIDE* [online]. [cit. 2013-05-31]. Dostupné z: <http://www.airliquide.com/en/plastics-processing/enhanced-radiation-curing/enhanced-uv-curing-at-a-glance.html>
- [32] TURI - Toxics Use Reduction Institute. *Session F Fan Blue Light Curable Inks: Blue Light Curable Inkjet Inks for Textile Digital Printing*. 2011. [online]. [cit. 2015-05-05]. Dostupné z: http://www.turi.org/Our_Work/Training_and_Education/Presentations/Presentations_by_Topic/Session_F_Fan_Blue_Light_Curable_Inks
- [33] VIK, Michal. *Základy měření barevnosti* I. díl. první. Liberec: Ediční středisko Vysokoškolského podniku s.r.o. v Liberci, 1995. ISBN 80-7083-162-6

Seznam obrázků, tabulek a grafů

Seznam obrázků

Obrázek 4: Elektromagnetické spektrum	11
Obrázek 5: Působení UV zdroje na substrát	13
Obrázek 6: Syntéza různých typů polymerních sítí fotopolymerací multifunkčních monomerů	16
Obrázek 4: Funkčnost a zesíťování radikálně vytvrditelných monomerů a oligomerů. Monofunkční sloučeniny tvoří lineární řetězce	17
Obrázek 5: UV LED fotopolymerační proces	18
Obrázek 6: Průběh radikálové polymerace	19
Obrázek 7: Absorbanční spektrum fotoiniciátoru Irgacure 184 a 819	22
Obrázek 8: Porovnání emisních spekter UV LED diod	23
Obrázek 9: LED dioda	23
Obrázek 10 : Radikálová polymerace cyklohexanu	25
Obrázek 11: Maticové schéma zapojení UV LED diod z dvou úhlů	29
Obrázek 12: Optický filtr	30
Obrázek 13: Elektronová mikroskopie vzorku č.1	33
Obrázek 14: Elektronová mikroskopie vzorku č. 2	34
Obrázek 15: Elektronová mikroskopie vzorku č. 3	34
Obrázek 16: Elektronová mikroskopie vzorku č. 5	35
Obrázek 17: Mikro snímky vzorku č.5	35
Obrázek 18: Elektronová mikroskopie vzorku č. 7	36
Obrázek 19: vytvrzený vzorek č. 10, 11, 12	37
Obrázek 20: vytvrzený vzorek č. 22, 23, 24	38
Obrázek 21: vytvrzený vzorek č. 28, 29, 30	38
Obrázek 22: vytvrzený vzorek č. 28, 29, 30	39

Obrázek 23: vytvrzený vzorek č. 16, 17, 18.....	40
Obrázek 24: Schéma stojanu pro upevnění optického filtru	43
Obrázek 25: Experiment č. 19	49

Seznam tabulek

Tabulka 1: Příklady a vlastnosti některých komerčních fotoiniciátor	22
Tabulka 2: chemické vlastnosti Isobuthylvinyletheru	24
Tabulka 3: chemické vlastnosti cyklohexan oxidu	25
Tabulka 4: chemické vlastnosti polyetylen glykol diakrylátu.....	25
Tabulka 5: chemické vlastnosti Ethyl akrylátu	26
Tabulka 6: chemické vlastnosti Titanocenu dichlorid	26
Tabulka 7: chemické vlastnosti titanocenu	27
Tabulka 8: chemické vlastnosti kafrchinonu	28
Tabulka 9: Světelné zdroje použité při osvětlení.....	29
Tabulka 10: Parametry optických filtrů	30
Tabulka 21: Experimentální receptury.....	31
Tabulka 12: Experiment č. 1	33
Tabulka 13: Experiment č. 2	34
Tabulka 14: Experiment č. 3	36
Tabulka 15: Experiment č. 4	37
Tabulka 16: Experiment č. 5	38
Tabulka 17: Experiment č. 6	39
Tabulka 18: Experiment č. 7	40
Tabulka 19: Experiment č. 8	41
Tabulka 20: Experiment č. 9	41
Tabulka 21: Experiment č. 10	43
Tabulka 22: Experiment č. 11	44

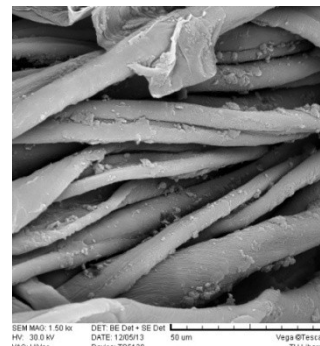
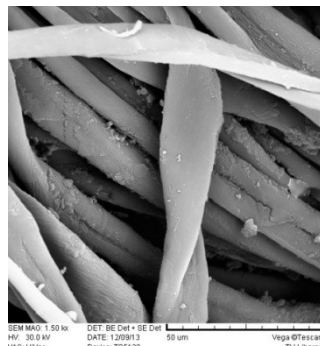
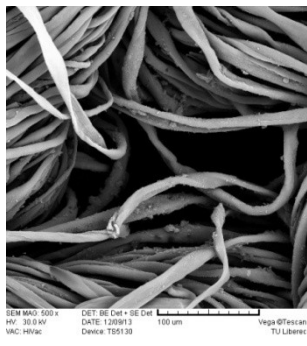
Tabulka 23: Experiment č. 12	44
Tabulka 24: Experiment č. 13	45
Tabulka 25: Experiment č. 14	45
Tabulka 26: Experiment č. 15	46
Tabulka 27: Experiment č. 16	46
Tabulka 28: Experiment č. 17	47
Tabulka 29: Experiment č. 18	47
Tabulka 30: Experiment č. 19	49
Tabulka 31: Experiment č. 20	50
Tabulka 32: Experiment č. 21	50

Seznam grafů

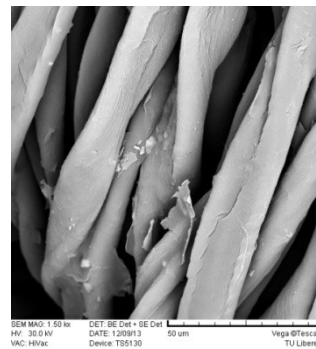
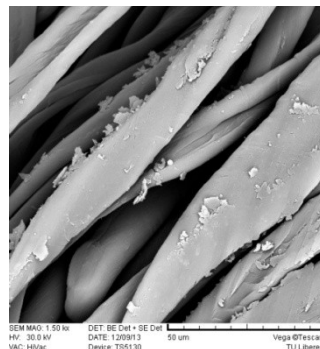
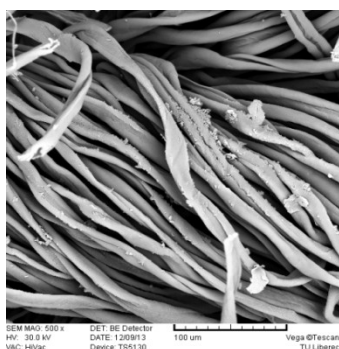
Graf 1: Absorbanční spektra.....	28
Graf 2: Měření barevnosti u vzorků 10, 11, 12.....	52
Graf 3: Měření barevnosti u vzorků 16, 17, 18.....	53
Graf 4: Měření barevnosti u vzorků 22, 23, 24.....	53
Graf 5: Měření barevnosti u vzorků 28, 29, 30.....	54
Graf 6: Měření barevnosti u vzorků 46, 47, 48.....	54
Graf 7: Měření barevnosti u vzorků 22, 23, 24.....	55
Graf 8: Měření barevnosti u vzorků 22, 23, 24.....	56

Přílohy

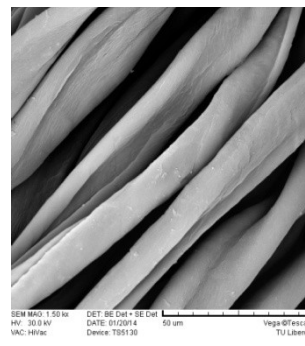
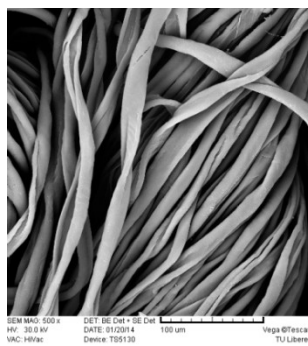
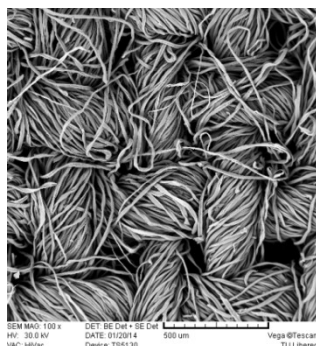
PŘÍLOHA: A SNÍMKY



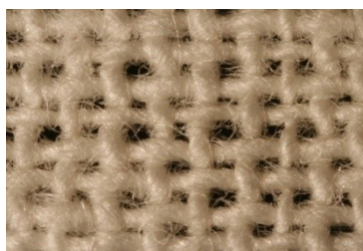
Elektronová mikroskopie vzorku č. 2



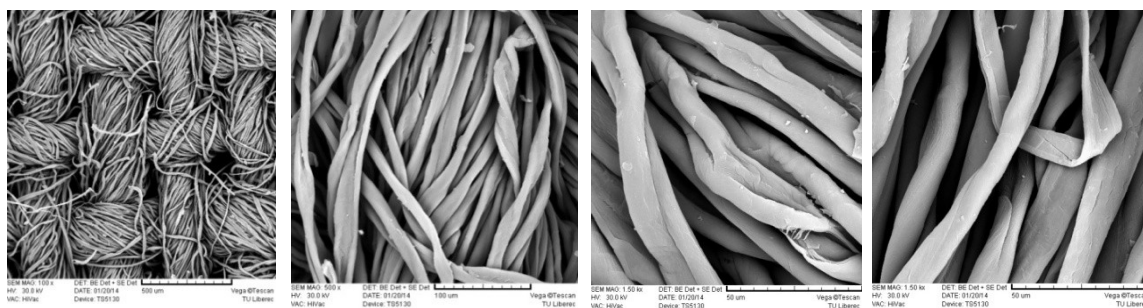
Elektronová mikroskopie vzorku č. 3



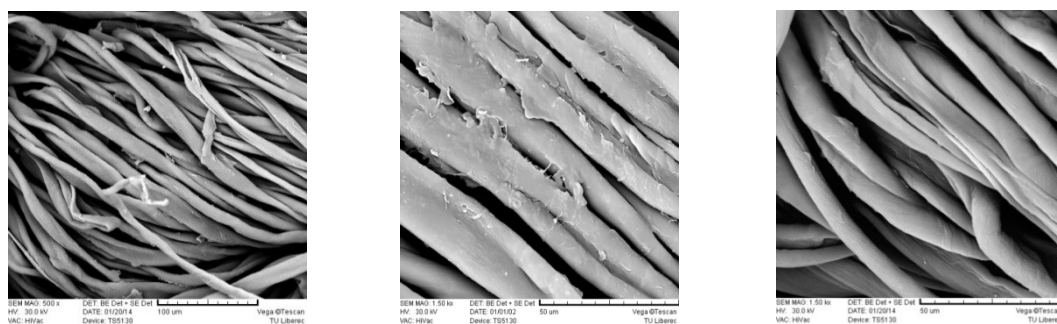
Elektronová mikroskopie vzorku č. 4 provedená u osvětlených bodů UV LED diodami



Makro snímky vzorku č. 4



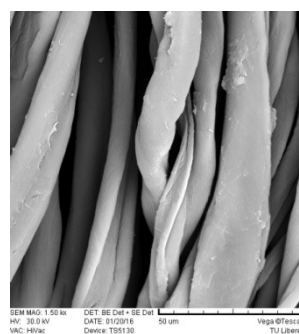
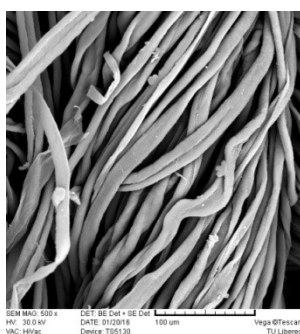
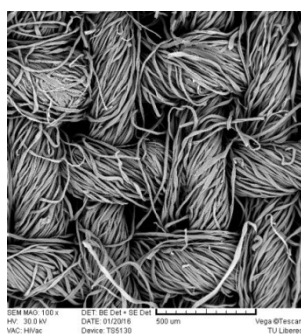
Elektronová mikroskopie u podkladu vzorku č. 5



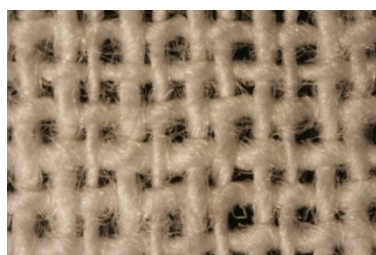
**Elektronová mikroskopie vzorku č. 5
provedená u osvětlených bodů UV LED diodami**



Makro snímek vzorku č. 5 – zvětšení 5



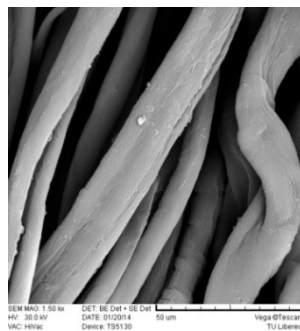
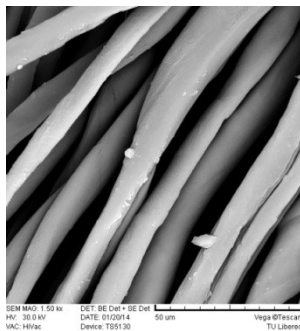
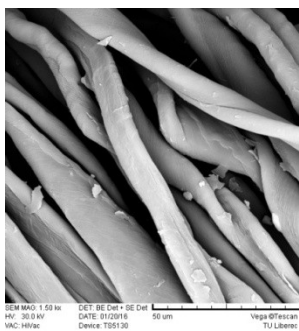
Elektronová mikroskopie vzorku č. 6



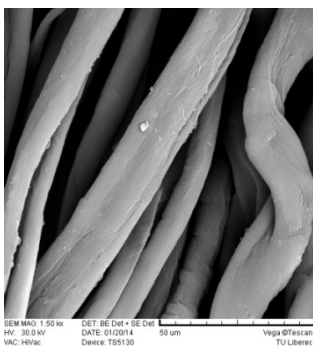
Makro snímek vzorku č.6 – zvětšení 5



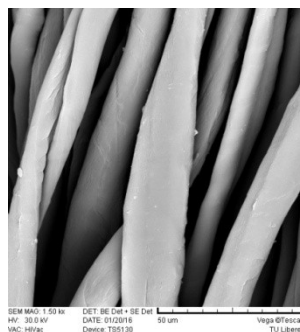
Makro snímek vzorku č.6 – zvětšení 1



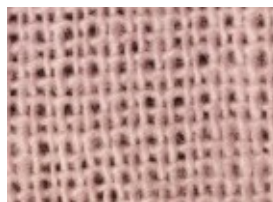
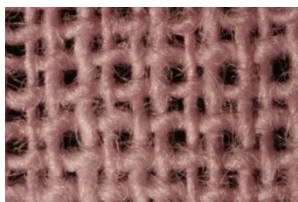
Elektronová mikroskopie vzorku č. 7 –podklad (světlá místa)



Tmavá místa v nestejněměrně vybarveném vzorku

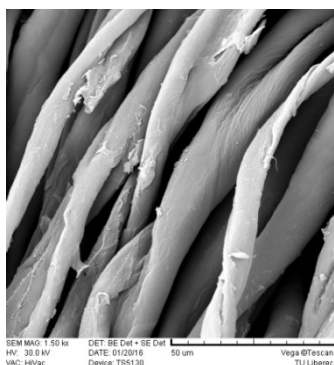
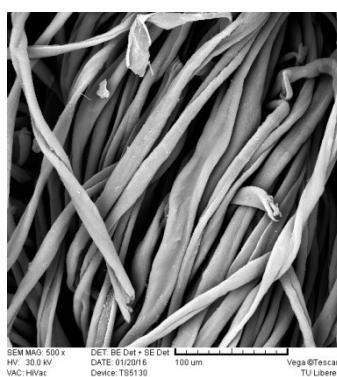
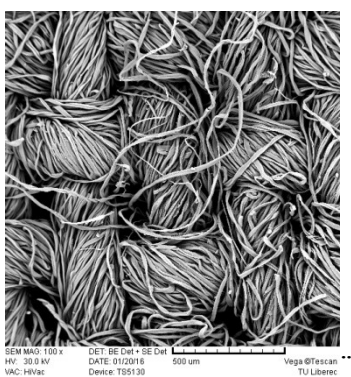


Elektronová mikroskopie vzorku č. 7 – podklad (světlá místa)

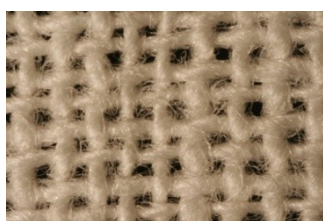


**Makro snímky vzorku č. 7
Zvětšení 5**

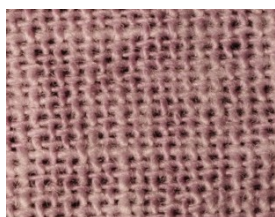
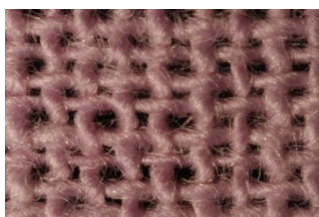
**Makro snímky vzorku č. 7
zvětšení 1**



Vzorek č. 8 – srovnávací



Makro snímky vzorku č. 8:



Makro snímky vzorku č. 9:

Zvětšení 5

zvětšení 1

PŘÍLOHA: B VÝPOČTY**EPSON STYLUS SX125 SCANNER**

Označení	Složky	Průměr	Směrodatná odchylka (S)	Rozdíl S (L)	rozdíl L	rozdíl a	rozdíl b	dE*
10	L	66.91	6.63	2.50	-23.54	11.93	-12.63	29.25704
	a	18.51	5.73					
	b	-19.68	2.38					
	L	90.45	4.12					
	a	6.58	2.66					
	b	-7.05	2.54					
11	L	56.54	3.47	1.22	-28.87	12.38	-10.34	33.06892
	a	20.88	0.66					
	b	-20.21	1.02					
	L	85.41	4.69					
	a	8.50	2.22					
	b	-9.87	2.45					
12	L	69.97	3.62	0.88	-4.88	-0.12	4.35	6.53449
	a	14.59	0.42					
	b	-12.70	1.79					
	L	74.84	4.50					
	a	14.71	1.50					
	b	-17.05	1.90					
16	L	72.24	4.41	3.33	-26.39	29.68	-6.32	40.21508
	a	30.68	3.61					
	b	-8.45	1.07					
	L	98.62	1.08					
	a	1.00	0.38					
	b	-2.13	1.31					
17	L	71.08	6.05	4.97	-27.55	27.05	-7.67	39.361
	a	28.05	3.84					
	b	-9.80	0.61					
	L	98.62	1.08					
	a	1.00	0.38					
	b	-2.13	1.31					
18	L	73.10	6.19	5.11	-25.52	26.32	-8.47	37.6304
	a	27.32	4.34					
	b	-10.60	0.88					
	L	98.62	1.08					
	a	1.00	0.38					
	b	-2.13	1.31					

22	L	42.43	5.64	-0.03	-29.50	8.12	-5.25	31.04563
	a	17.88	2.32					
	b	-17.81	1.43					
	L	71.93	5.67					
	a	9.77	0.47					
	b	-12.56	0.54					
23	L	35.59	8.45	3.46	-45.56	11.65	-8.34	47.75807
	a	19.20	1.98					
	b	-18.85	3.12					
	L	81.15	4.99					
	a	7.55	0.87					
	b	-10.51	1.17					
24	L	21.25	5.36	-3.15	-47.26	12.66	-1.30	48.94178
	a	22.92	2.89					
	b	-14.43	11.30					
	L	68.50	8.51					
	a	10.26	1.20					
	b	-13.13	1.43					
28	L	53.52	3.73	-0.97	-20.74	7.93	-7.96	23.59273
	a	21.06	1.16					
	b	-23.51	1.31					
	L	74.27	4.69					
	a	13.12	0.96					
	b	-15.56	1.27					
29	L	31.52	4.01	-1.89	-41.78	19.27	-16.25	48.79071
	a	28.74	1.01					
	b	-28.11	1.05					
	L	73.29	5.90					
	a	9.47	0.90					
	b	-11.85	1.69					
30	L	47.96	2.61	-2.35	-10.85	3.85	-0.17	11.5167
	a	26.30	1.07					
	b	-25.51	1.37					
	L	58.81	4.96					
	a	22.45	3.29					
	b	-25.35	3.45					
34	L	78.14	10.89	9.78	-20.68	22.78	-5.93	31.33649
	a	24.63	8.85					
	b	-7.68	3.15					
	L	98.77	1.11					
	a	0.93	0.48					
	b	-1.91	1.41					

35	L	74.33	2.17	1.05	-24.01	28.02	-5.31	37.28394
	a	29.42	2.39					
	b	-7.27	0.96					
	L	98.62	1.11					
	a	1.00	0.48					
	b	-2.13	1.41					
36	L	70.70	2.22	-7.42	-13.00	18.30	2.05	22.53936
	a	31.82	1.19					
	b	-5.85	1.15					
	L	85.84	9.64					
	a	13.31	2.92					
	b	-7.98	1.38					
40	L	72.70	3.43	2.32	-25.92	29.33	-3.95	39.3419
	a	30.33	2.97					
	b	-6.08	1.24					
	L	98.62	1.11					
	a	1.00	0.48					
	b	-2.13	1.41					
41	L	70.97	2.64	1.52	-27.66	30.14	-3.27	41.03526
	a	31.14	2.51					
	b	-5.40	1.49					
	L	98.62	1.11					
	a	1.00	0.48					
	b	-2.13	1.41					
42	L	70.44	-28.18	-30.78	-28.18	33.35	-2.94	43.75749
	a	34.34	33.35					
	b	-5.07	-2.94					
	L	98.62	2.60					
	a	1.00	0.45					
	b	-2.13	-0.22					
46	L	66.45	6.68	3.12	-19.94	9.52	-8.36	23.62203
	a	19.00	3.02					
	b	-19.00	13.62					
	L	86.39	3.55					
	a	9.48	3.00					
	b	-10.63	2.84					
47	L	60.76	3.15	0.86	-27.73	15.42	-12.84	34.22465
	a	21.47	1.84					
	b	-20.97	14.40					
	L	88.49	2.28					
	a	6.05	1.00					
	b	-8.14	1.53					

48	L	47.64	4.47	1.34	-36.19	14.41	-8.32	39.82995
	a	22.35	1.19					
	b	-18.60	2.77					
	L	83.83	3.13					
	a	7.94	1.34					
	b	-10.28	1.69					
76	L	53.06	12.16	2.21	-33.15	4.91	0.39	33.5123
	a	18.56	2.15					
	b	-3.83	3.75					
	L	86.21	9.95					
	a	13.66	6.10					
	b	-4.22	1.60					
77	L	48.70	5.31	-1.58	-38.12	1.01	13.23	40.36782
	a	13.57	1.73					
	b	10.44	4.51					
	L	86.82	6.89					
	a	12.55	3.45					
	b	-2.79	4.05					
78	L	43.81	8.46	-2.12	-27.68	2.83	4.60	28.2003
	a	17.55	3.23					
	b	-1.07	5.79					
	L	71.49	10.58					
	a	14.72	1.39					
	b	-5.67	3.15					
82	L	57.02	6.71	0.69	-28.61	7.80	-8.12	30.74471
	a	20.88	3.00					
	b	-18.77	2.66					
	L	85.63	6.02					
	a	13.08	2.71					
	b	-10.65	2.01					
83	L	39.37	10.10	0.93	-41.96	7.08	-0.23	42.55447
	a	22.17	3.04					
	b	-11.81	3.64					
	L	81.33	9.17					
	a	15.09	2.02					
	b	-11.58	3.19					
84	L	29.94	4.78	-4.37	-39.52	11.18	-4.76	41.35025
	a	26.95	2.70					
	b	-14.24	2.61					
	L	69.47	9.15					
	a	15.77	1.26					
	b	-9.48	2.32					

88	L	54.08	4.43	-2.32	-28.30	6.72	-6.28	29.76278
	a	21.02	1.80					
	b	-20.03	2.09					
	L	82.38	6.75					
	a	14.30	2.16					
	b	-13.75	3.71					
89	L	46.94	3.26	-2.56	-32.17	8.57	-4.66	33.6178
	a	25.83	3.43					
	b	-22.91	4.24					
	L	79.11	5.83					
	a	17.25	3.88					
	b	-18.24	5.07					
90	L	34.83	6.92	-0.43	-38.31	9.70	-2.46	39.59101
	a	25.81	2.31					
	b	-15.81	2.57					
	L	73.13	7.35					
	a	16.11	1.51					
	b	-13.36	2.66					
91	L	25.34	7.25	0.95	-34.88	8.67	-4.15	36.17727
	a	24.54	2.34					
	b	-17.42	2.96					
	L	60.22	6.30					
	a	15.87	1.82					
	b	-13.27	2.81					

HEWLETT PACKARD SCANJET 5530 SCANNER

Označení	Složky	Průměr	Směrodatná odchylka (S)	rozdíL L	rozdíL a	rozdíL b	dE*
10	L	55.03	5.02	-34.31	8.56	-7.63	36.17
	a	10.59	1.56				
	b	-11.68	1.20				
	L	89.33	4.99				
	a	2.03	1.58				
	b	-4.05	2.07				
11	L	48.16	4.22	-38.52	8.71	-5.61	39.89
	a	12.12	0.94				
	b	-9.79	0.85				
	L	86.68	4.74				
	a	3.41	1.34				
	b	-4.19	1.21				
12	L	66.13	6.68	-18.30	-0.76	4.18	18.78
	a	3.64	1.02				
	b	-2.40	0.83				
	L	84.42	5.39				
	a	4.40	1.27				
	b	-6.58	0.97				
16	L	72.09	6.16	-26.53	9.60	-2.62	28.34
	a	10.60	3.04				
	b	-4.75	1.68				
	L	98.62	1.08				
	a	1.00	0.38				
	b	-2.13	1.31				
17	L	68.59	8.60	-30.04	13.92	-4.31	33.38
	a	14.92	2.13				
	b	-6.44	0.46				
	L	98.62	1.08				
	a	1.00	0.38				
	b	-2.13	1.31				
18	L	69.94	6.59	-28.68	9.94	-2.30	30.44
	a	10.93	1.97				
	b	-4.43	2.99				
	L	98.62	1.08				
	a	1.00	0.38				
	b	-2.13	1.31				

22	L	43.34	3.03	-33.02	7.99	-3.51	34.15
	a	11.13	1.27				
	b	-8.36	0.71				
	L	76.36	9.73				
	a	3.14	1.93				
	b	-4.85	1.30				
23	L	33.02	4.44	-46.21	9.86	-3.10	47.35
	a	12.77	1.28				
	b	-7.37	1.32				
	L	79.23	9.60				
	a	2.91	1.34				
	b	-4.27	1.16				
24	L	26.87	3.57	-47.15	11.07	-2.25	48.48
	a	15.80	1.42				
	b	-6.79	1.48				
	L	74.02	9.90				
	a	4.73	2.54				
	b	-4.55	1.51				
28	L	50.58	2.88	-26.89	7.64	-6.77	28.76
	a	12.49	1.11				
	b	-12.16	0.93				
	L	77.47	3.87				
	a	4.85	1.01				
	b	-5.38	1.61				
29	L	29.13	2.14	-36.40	10.66	-7.92	38.74
	a	19.31	0.66				
	b	-11.98	0.74				
	L	65.53	7.21				
	a	8.65	1.49				
	b	-4.06	1.67				
30	L	45.14	2.49	-17.05	2.76	-0.89	17.29
	a	13.82	1.42				
	b	-9.82	0.75				
	L	62.20	5.84				
	a	11.06	0.73				
	b	-8.93	1.38				
34	L	72.40	7.55	-26.22	13.37	-1.60	29.47
	a	14.37	3.35				
	b	-3.73	0.39				
	L	98.62	1.08				
	a	1.00	0.38				
	b	-2.13	1.31				

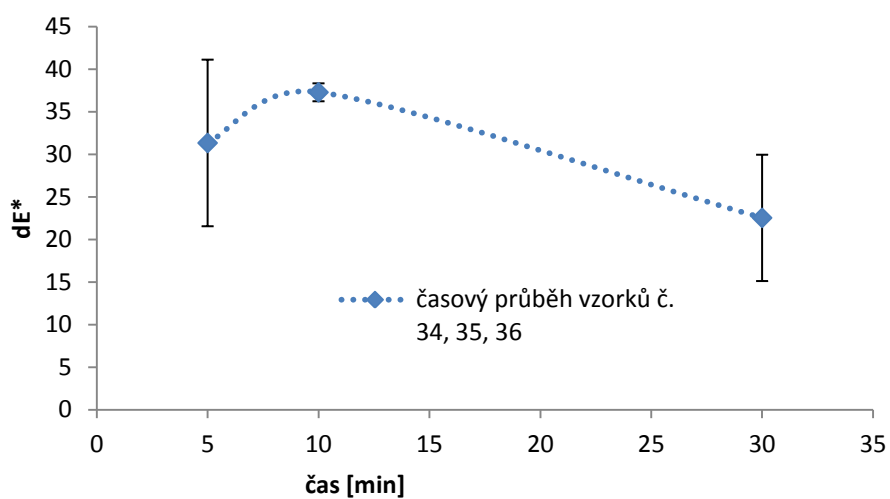
35	L	70.48	5.26	-28.14	9.82	-1.46	29.84
	a	10.82	2.37				
	b	-3.59	0.12				
	L	98.62	1.08				
	a	1.00	0.38				
	b	-2.13	1.31				
36	L	65.50	6.27	-33.13	15.02	-1.41	36.40
	a	16.02	3.32				
	b	-3.54	1.41				
	L	98.62	1.08				
	a	1.00	0.38				
	b	-2.13	1.31				
40	L	64.50	3.81	-34.13	15.97	-2.02	37.73
	a	16.97	1.78				
	b	-4.15	0.48				
	L	98.62	1.08				
	a	1.00	0.38				
	b	-2.13	1.31				
41	L	62.73	3.29	-35.90	14.68	-1.70	38.82
	a	15.68	1.62				
	b	-3.83	1.00				
	L	98.62	1.08				
	a	1.00	0.38				
	b	-2.13	1.31				
42	L	60.20	2.34	-38.43	18.38	-1.11	42.61
	a	19.38	1.04				
	b	-3.24	0.89				
	L	98.62	1.08				
	a	1.00	0.38				
	b	-2.13	1.31				
46	L	58.39	7.34	-23.25	2.99	-3.05	23.63
	a	8.72	2.56				
	b	-10.30	1.85				
	L	81.64	4.89				
	a	5.73	1.87				
	b	-7.26	1.33				
47	L	45.16	3.78	-40.31	10.97	-6.22	42.23
	a	15.87	0.90				
	b	-13.18	9.00				
	L	85.47	8.07				
	a	4.90	1.43				
	b	-6.96	1.02				

48	L	35.87	2.55	-46.14	9.40	-2.92	47.17
	a	17.55	0.59				
	b	-12.00	1.18				
	L	82.00	5.47				
	a	8.15	0.90				
	b	-9.08	0.88				
76	L	56.50	4.74	-24.69	1.33	-1.70	24.78
	a	6.33	1.36				
	b	-3.87	2.53				
	L	81.19	2.41				
	a	5.00	2.33				
	b	-2.17	1.64				
77	L	60.72	4.20	-20.78	-2.10	7.93	22.34
	a	0.52	0.71				
	b	10.44	1.21				
	L	81.50	2.95				
	a	2.62	2.48				
	b	2.51	2.79				
78	L	61.30	5.59	-20.40	-0.67	5.02	21.02
	a	3.51	1.39				
	b	2.69	1.43				
	L	81.70	6.22				
	a	4.18	1.26				
	b	-2.33	2.41				
82	L	60.66	4.72	-24.65	3.88	-4.18	25.29
	a	8.38	1.21				
	b	-9.49	1.12				
	L	85.30	5.48				
	a	4.50	2.54				
	b	-5.31	1.66				
83	L	52.39	4.38	-30.26	7.27	-1.26	31.14
	a	10.69	1.11				
	b	-6.67	30.00				
	L	82.65	6.61				
	a	3.42	1.38				
	b	-5.41	1.39				
84	L	49.52	5.77	-30.83	6.66	-4.45	31.84
	a	13.27	0.92				
	b	-8.24	0.88				
	L	80.35	6.59				
	a	6.62	0.77				
	b	-3.79	1.89				

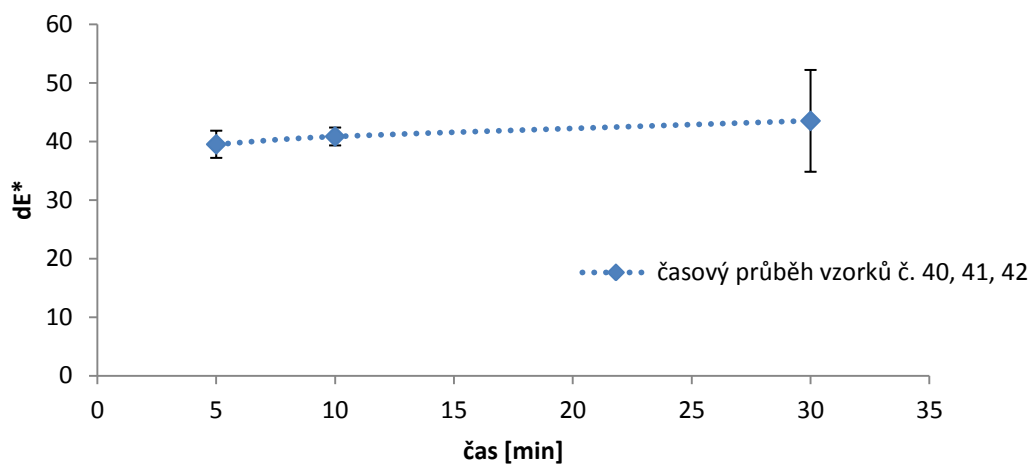
88	L	53.31	3.46	-21.02	3.01	-3.13	21.46524
	a	15.97	0.96				
	b	-15.51	1.19				
	L	74.33	7.26				
	a	12.95	0.90				
	b	-12.38	0.80				
89	L	49.69	2.29	-21.15	2.44	0.44	21.29065
	a	15.83	1.38				
	b	-13.52	0.77				
	L	70.84	5.04				
	a	13.39	1.21				
	b	-13.95	0.48				
90	L	38.43	1.67	-25.48	2.50	0.57	25.60752
	a	16.35	0.58				
	b	-12.45	0.94				
	L	63.91	4.41				
	a	13.85	0.52				
	b	-13.02	0.70				
91	L	37.18	2.77	-14.98	3.20	-1.31	15.37523
	a	17.41	1.02				
	b	-14.03	0.51				
	L	52.17	3.52				
	a	14.21	0.39				
	b	-12.72	1.14				

PŘÍLOHA: C GRAFY

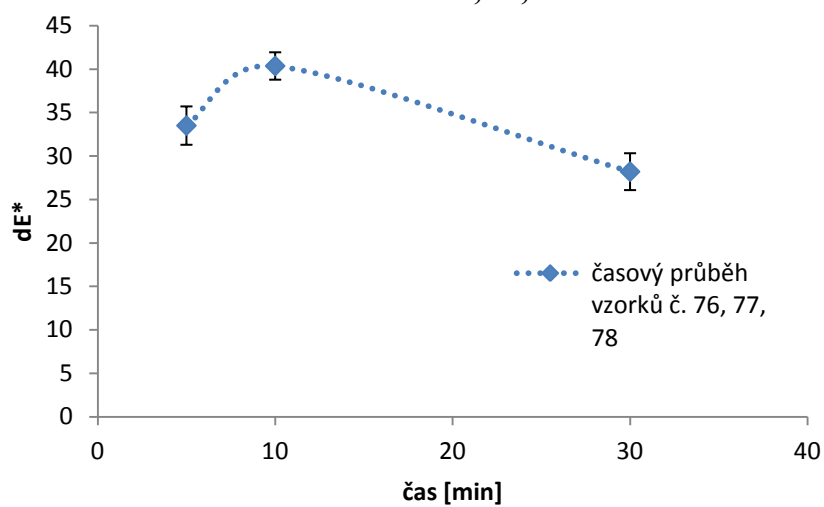
časový průběh vzorků č. 34, 35, 36



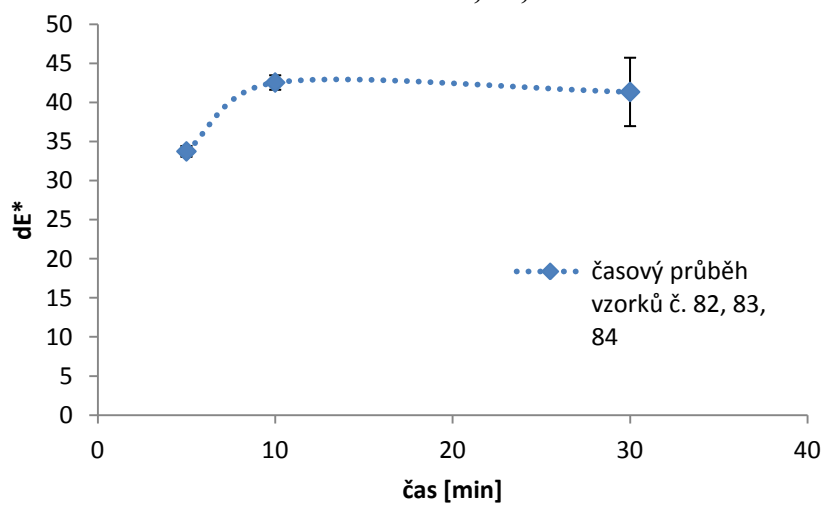
Změna barevnosti v závislosti na čase u vzorků č. 40, 41, 42



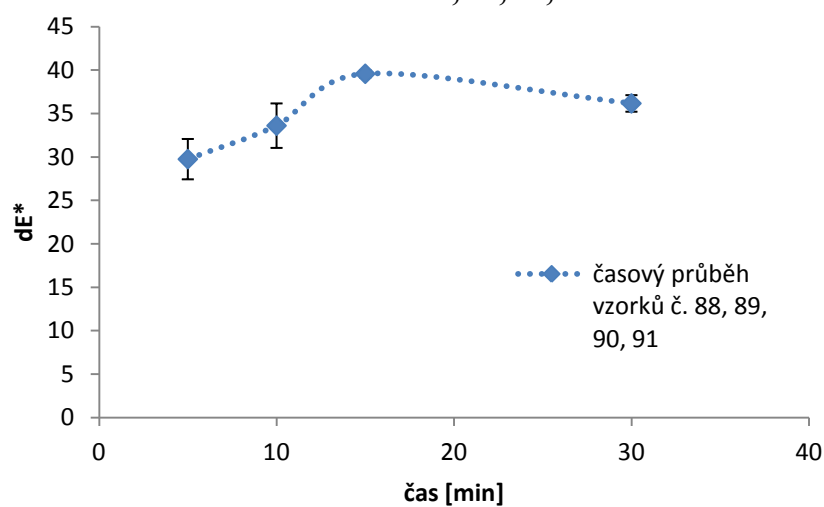
Změna barevnosti v závislosti na čase u vzorků č. 76,77,78



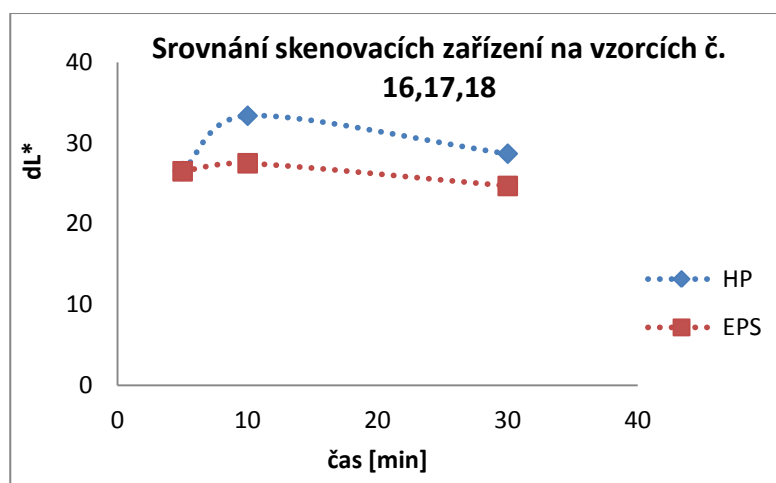
Změna barevnosti v závislosti na čase u vzorků č. 82,83,84



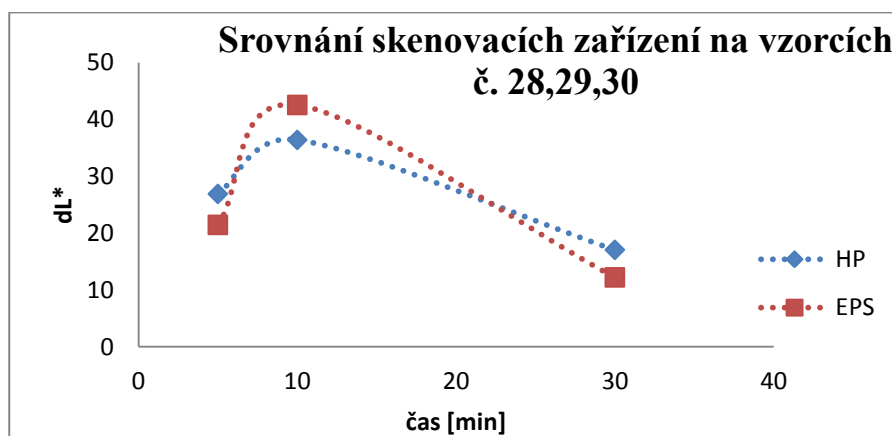
Změna barevnosti v závislosti na čase u vzorků č. 88,89,90,91



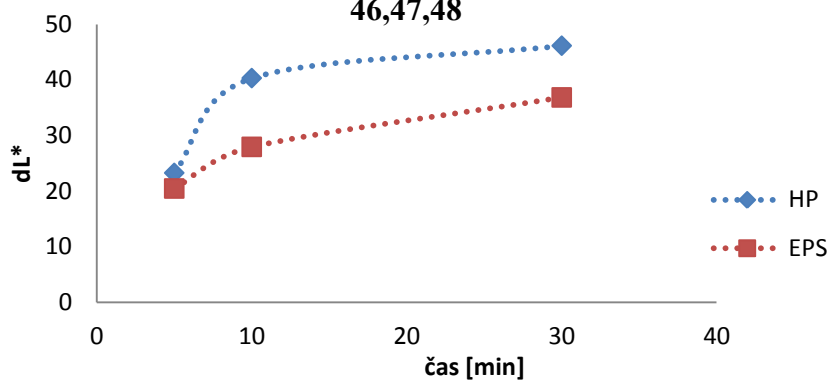
Srovnání skenovacích zařízení na vzorcích č. 16,17,18



Srovnání skenovacích zařízení na vzorcích č. 28,29,30



**Srovnání skenovacích zařízení na vzorcích č.
46,47,48**



**Srovnání skenovacích zařízení na vzorcích č.
46,47,48**

